

Action du sulfite neutre de sodium sur quelques hydrocarbures aliphatiques halogénés

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE LYON

et soutenue publiquement le 15 Juin 1955

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR

Gabriel NOUVEL

Né le 5 Août 1914, à Nantes.

IMPRIMERIE DE TREVOUX

J. PATISSIER

1955

ACTION DU SULFITE NEUTRE DE SODIUM
SUR QUELQUES HYDROCARBURES
ALIPHATIQUES HALOGÉNÉS

Action du sulfite neutre de sodium sur quelques hydrocarbures aliphatiques halogénés

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTE MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE LYON

et soutenue publiquement le 15 Juin 1955

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR

Gabriel NOUVEL

Né le 5 Août 1914, à Nantes

IMPRIMERIE DE TREVoux

J. PATISSIER

—
1955

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

Doyen Honoraire	M. J. LEPINE
Doyen	M. H. HERMANN
Assesseur	M. J. GATE

Professeurs Honoraires

MM. NICOLAS, COLLET, CLUZET, BERARD, GUIART, PIERY, CADE, PATEL, LEPINE, SAVY, TRILLAT, LERICHE, MOURIQUAND, MAZEL, LEULIER

Professeurs

Clinique médicale A.....	FROMENT
Clinique médicale B.....	P.-RAVAULT
Clinique chirurgicale A.....	SANTY
Clinique chirurgicale B.....	WERTHEIMER
Clinique ophtalmologique.....	BONNET
Clinique oto-rhino-laryngologique.....	MAYOUX
Clinique urologique.....	CIBERT
Clinique et prophylaxie de la tuberculose.....	DUFOURT
Clinique dermatologique et syphiligraphique.....	GATE
Clinique neuro-psychiatrique et hygiène mentale.....	DECHAUME
Clinique des maladies infectieuses et bactériologie.....	SEDALLIAN
Clinique de chirurgie orthopédique et chirurgie infantile.....	GUILLEMINET
Clinique gynécologique.....	POLLOSSON
Clinique obstétricale.....	PIGEAUD
Clinique stomatologique.....	DUCLOS
Clinique médicale infantile et hygiène du 1 ^{er} âge.....	BERNHEIM
Pharmacie et Pharmacologie.....	DREVON
Physiologie.....	HERMANN
Anatomie pathologique.....	J. F. MARTIN
Physique biologique, radiologie et physiothérapie.....	PONTHUS (détaché à Beyrouth)
Médecine du travail.....	BOURRET
Parasitologie et pathologie exotique.....	GARIN
Thérapeutique chirurgicale et chirurgie opératoire.....	ROCHET
Chimie organique et toxicologie.....	CHAMBON
Pathologie générale et expérimentale.....	JOSSERAND
Hydrologie thérapeutique et climatologie.....	DELORE
Anatomie.....	GABRIELLE
Pathologie interne.....	CROIZAT
Chimie biologique et médicale.....	ENSELME
Pathologie chirurgicale.....	MALLET-GUY
Histologie.....	NOEL
Pharmacie galénique et matière médicale.....	REVOL
Médecine légale et déontologie.....	ROCHE
Thérapeutique.....	LEVRAT
Hygiène.....	SOHIER
Biologie médicale et pharmacodynamie.....	JOURDAN
Propédeutique chirurgicale.....	BERTRAND
Botanique et cryptogamie.....	NETIEN
Chimie analytique pharmaceutique.....	BADINAND

Professeurs titulaires sans chaire

Obstétrique	BANSSILLON	Physique biologique...	BERGER
-------------------	------------	------------------------	--------

Maitres de conférences-Agrégés

Parasitologie	COUDERT	Physiologie	CIER
Parasitologie	ROMAN	Physiologie	CHATONNET
Histologie	X...	Biochimie médicale...	CREYSSEL R.
Bactériologie	BERTOYE A.		

Agrégés en exercice

Pathologie médicale...	BRUN	Orthopédie	MARION J.
Pathologie médicale...	GIRARD M.	Obstétrique	BROCHIER
Pathologie médicale...	GIRARD P.	Obstétrique	MAGNIN
Pathologie médicale...	JEUNE	Obstétrique	MATHIEU J.
Pathologie médicale...	VACHON	Anatomie pathologique.....	GUICHARD
Pathologie médicale...	GALY	Anatomie	LATARJET
Pathologie médicale...	GONIN	Urologie	PERRIN
Pathologie chirurgicale.....	BERARD	Ophtalmologie	PAUFIQUE
Pathologie chirurgicale.....	DESJACQUES	Neuro-chirurgie	LECUIRE
Pathologie chirurgicale.....	LABRY	Oto-rhino-laryngologie.....	X...
Pathologie chirurgicale.....	TRILLAT	Dermato-syphiligraphie.....	THIERS
Pathologie chirurgicale.....	DARGENT	Médecine légale et médecine du travail.....	X...
Pathologie chirurgicale.....	MANSUY		
Pathologie chirurgicale.....	GUILLET		

Chargés des fonctions de Maître de Conférences-Agrégés

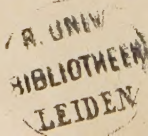
Hygiène	BENAZET	Pharmacie et Pharmacologie	CIER André
Histologie	DUMONT L.	Chimie organique et toxicologie	PERROT L.
Physique biologique.....	MORET		

Examineurs de la thèse

M. A. LEULIER, *Président* ;

MM. R. LOCQUIN, M. CHAMBON et L. REVOL, *Assesseurs*.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.



A LA MEMOIRE DE MON PERE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553219_0112

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR LEULIER

PROFESSEUR HONORAIRE DE PHARMACIE ET PHARMACOLOGIE
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE PHARMACIE
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

AVANT - PROPOS

Nous devons l'orientation pharmaceutique de notre carrière à Monsieur CHEVROTIER, ancien directeur des Laboratoires Lumière. Nous lui étions très attaché et c'est avec émotion que nous évoquons ici sa mémoire.

Monsieur le Professeur LEULIER nous a accueilli dès le début de nos études universitaires dans son laboratoire de l'hôpital Desgenettes dont nous avons vivement goûté l'atmosphère franche et cordiale. Nous voulons exprimer à notre Maître notre reconnaissance pour les qualités qu'il a toujours essayé de développer chez ses élèves : amour du travail bien fait, probité scientifique, enthousiasme dans la recherche. Nous le prions de croire à notre profond attachement et à notre respectueuse affection.

Monsieur le Professeur LOCQUIN a bien voulu nous garder pendant trois ans comme préparateur de chimie générale à la Faculté des Sciences. Sous sa direction, nous nous sommes initié aux manipulations de chimie organique. Nous sommes heureux et fier de le compter aujourd'hui parmi nos juges et nous l'assurons de notre respectueux attachement.

A la création de la chaire de Pharmacie galénique, Monsieur le Professeur REVOL nous confia le poste d'Assistant. Il veut bien depuis nous considérer comme son collaborateur et nous honorer de son amitié. Nous le prions d'accepter l'expression de notre affectueux dévouement.

Monsieur le Professeur CHAMBON nous donne une nouvelle preuve de sa bienveillance en nous faisant l'honneur d'être notre juge. Nous l'en remercions respectueusement.

Enfin nous sommes heureux de remercier ici tous les collaborateurs du Laboratoire et spécialement Mademoiselle MACHON qui voulut bien se charger d'une partie du travail analytique.

Première Partie

Une certaine quantité de diiodométhane sulfonate de sodium nous était nécessaire. Pour la préparer, nous avons fait réagir *en milieu aqueux* du sulfite neutre de sodium sur du triiodométhane selon un procédé de sulfonation dû à STRECKER : nous avons abouti à un dérivé monoiodé et monosulfoné. Traité dans les mêmes conditions, le tétraiodéthylène ne donnait aucun dérivé iodé sulfoné. C'est pourquoi nous avons voulu préciser la cinétique de ces réactions qui différaient de celles décrites par STRECKER. Nous avons été ainsi amené à étudier l'action du sulfite neutre de sodium sur quelques dérivés halogénés du méthane, de l'éthane et de l'éthylène.

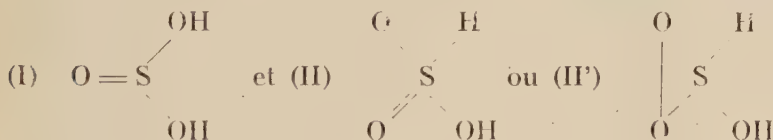
Avant d'exposer nos résultats, il nous a paru nécessaire de préciser quelques définitions et de rappeler brièvement les procédés de sulfonation utilisés en série aliphatique.

Généralités sur les acides sulfoniques

A. — DEFINITIONS ET PROPRIETES

Les acides sulfoniques résultent de la substitution d'un radical hydrocarboné à un atome d'hydrogène de l'acide sulfureux $\text{H}-\text{SO}_3\text{H}$.

L'acide sulfureux existerait sous deux formes tautomères que l'on peut représenter par les formules :



Les sulfites d'alcoyle, esters de l'acide sulfureux, dériveraient de la forme symétrique (I) ; les sels métalliques de l'acide sulfureux et les acides sulfoniques se rattacheraient à la forme dissymétrique (II).

Cette interprétation, cependant non confirmée par les recherches optiques — spectres d'absorption en lumière ultra-violette — (1, 2, 3, 4), est admise par de nombreux auteurs (5, 6, 7, 8, 9, 10). Elle est fondée sur l'action des sulfites alcalins sur la chloramine, l'hydroxylamine, les organomagnésiens, les halogénures d'alcoyle. SCHWICKER (11)

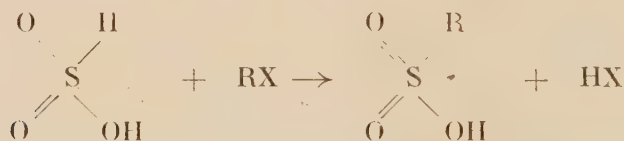
- (1) GARRETT C. S. — *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 1324-1334.
- (2) LORENZ et SAMUEL. — *Z. Physik. Chem.* 1931, **B-14**, 219.
- (3) GETMAN. — *J. Phys. Chem.* 1926, **30**, 266.
- (4) SCHAEFER K. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1918, **104**, 212-250.
- (5) MICHAELIS A. et WAGNER G. — *Ber.*, 1874, **7**, 1073-1075.
- (6) ROSENHEIM A. et LIEBKNECHT O. — *Ber.*, 1898, **31**, 405-414.
- (7) ROSENHEIM A. et SAROW W. — *Ber.*, 1905, **38**, 1298-1305.
- (8) BAGGESGAARD-RASMUSSEN H. et SVEN WERNER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, 1073-1087.
- (9) RASCHIG. — *Schwefel und Stickstoffstudien*, Leipzig, 1924, 225.
- (10) STRECKER W. — *Ber.*, 1910, **43**, 1131-1136.
- (11) SCHWICKER A. — *Ber.*, 1889, **22**, 1728-1737.

et ROEHRIG (12) disent même avoir obtenu le sulfite mixte de sodium et de potassium (13, 14) sous deux formes isomères :



L'action de l'iodure d'éthyle permettrait d'obtenir suivant les cas $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{OK}$ et $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{ONa}$ (11) (ceci n'a d'ailleurs pu être confirmé par les travaux ultérieurs (15, 16, 17, 18) et l'existence des sulfites mixtes isomères reste hypothétique).

L'étude cinétique de l'action des iodures alcooliques sur le sulfite neutre de sodium (8) semble montrer dans ce sel l'existence de deux formes tautomères. BAGGESGAARD-RASMUSSEN et SVEN WERNER (8) estiment que les solutions de sulfite disodique contiennent environ 12 % de la forme symétrique pour 88 % de la forme dissymétrique en équilibre, la seconde pouvant seule subir l'alcoylation par les halogénures d'alcoyle RX .



Dans les composés obtenus, l'alcoyle est donc lié au soufre, ce que montre d'ailleurs la formation des acides sulfoniques par oxydation des mercaptans.



isomères des esters acides sulfureux du type $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$;

(12) ROEHRIG. — *J. prakt. Chem.*, 1888, **37**, 250.

(13) SPRING W. — *Ber.*, 1874, **7**, 1157-1163.

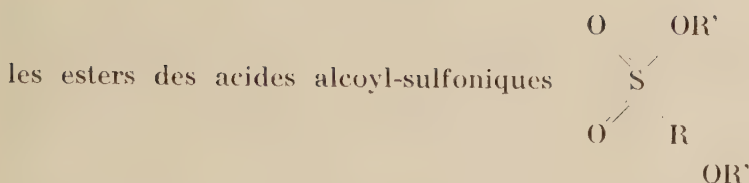
(14) HARTOG P. J. — *C. R.*, 1889, **109**, 179-182.

(15) FRAPÉ G. S. — *Am. Chem. J.*, 1900, **23**, 202-214.

(16) GODBY M. H. — *Proc. Chem. Soc.*, 1907, **23**, 241.

(17) ARBUSOW A. — *J. Soc. physico-chim. russe*, 1909, **41**, 447-451.

(18) ARBUSOW A. et KARTASCHOW A. — *J. Soc. physico-chim. russe*, 1914, **46**, 284-291.



sont isomères des esters neutres sulfureux $\text{O}=\text{S}$

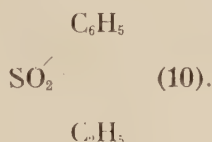
OR

(et sont parfois regardés comme des esters sulfureux dissymétriques).

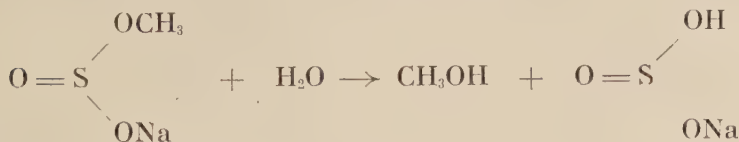
Ces composés isomères diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques.

Les esters des acides sulfoniques ont un point d'ébullition sensiblement plus élevé que les esters sulfureux. Ainsi le point d'ébullition de l'éthylsulfonate d'éthyle $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$ est de 213° , celui du sulfite diéthylique $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ de 161° .

Le sulfite diéthylique, sous l'action du bromure de phénylmagnésium, conduit à la sulfinone $\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ par substitution des deux éthoxyles par des radicaux organiques alors que, traité dans les mêmes conditions, l'éthylsulfonate d'éthyle fournit la phényléthylsulfone



Les sels des acides sulfoniques sont très stables alors que les sels des esters acides sulfureux se décomposent facilement avec perte d'anhydride sulfureux et s'hydrolysent dès la mise en solution dans l'eau



Les esters neutres sulfureux sont décomposés par une solution alcoolique de potasse en sulfite de potassium et alcool, mais sont difficilement saponifiés par les solutions aqueuses diluées d'alcali. Les esters des acides alcoylsulfoniques se laissent facilement hydrolyser. Les acides alcoylsulfoniques restent inaltérés par ébullition avec les solutions alcalines ; la fusion alcaline les décompose en sulfite et alcool.

Les esters sulfureux peuvent se transposer en acides sulfoniques par contact prolongé avec les solutions alcalines concentrées ou par action d'un iodure ou d'un sulfite alcalin. Ainsi l'éthylsulfonate de sodium peut s'obtenir par action sur le sulfite diéthylique d'une solution de soude à 20 % (6) ou d'une solution de sulfite de sodium (19). Le sulfite d'éthyle et de sodium chauffé en tube scellé à 150° avec de l'iodure d'éthyle (6) ou de l'iodure de sodium (7) en solution alcoolique se transforme en un sel double, éthylsulfonate et iodure de sodium que STRECKER avait obtenu directement par action du sulfite neutre de sodium sur l'iodure d'éthyle 4 ($C_2H_5-SO_3Na$), NaI.

B. — MODES DE SULFONATION EN SERIE GRASSE

1° Par l'acide sulfurique.

La sulfonation est beaucoup moins facile en série grasse qu'en série aromatique. Voici quelques exemples de réactions.

La formation d'acides sulfoniques indiquée par WORSTALL (20) à partir des alcanes (hexane, heptane, octane en particulier) a été fort contestée (21). L'acide triméthylacétique $(CH_3)_3C-COOH$, chauffé 3 à 4 heures à 110° avec de l'acide sulfurique concentré, conduit à l'acide isobutylène disulfonique $C_4H_8=(SO_3H)_2$ (22). L'acétonitrile, l'acide lactique traités par l'acide sulfurique concentré conduisent à l'acide méthane disulfonique ou méthionique. Certains amides, acétamide (23), acétanilide (24-25), succinanilide (24) donnent de l'acide méthane trisulfonique.

Les cétones aromatiques permettent d'obtenir, par chauffage avec l'acide sulfurique concentré, des corps sulfonés en chaîne latérale. La méthylbenzylcétone par exemple, conduit à l'acide benzylsulfonique (26) :



(19) BAGGESGAARD-RASMUSSEN H. — *Ber.*, 1919, **52**, 1069-1078.

(20) WORSTALL R. A. — *Am. Chem. J.*, 1898, **20**, 664-675.

(21) BURKHARDT G. N. — *J. Chem. Soc.*, 1930, **11**, 2387-2399.

(22) MUTHMANN W. — *Ber.*, 1898, **31**, 1880-1884.

(23) KIPPING F. B. — *J. Chem. Soc.*, 1931, **1** p., 222-223.

(24) BACKER H. J. — *Rec. Trav. chim. P. B.*, 1930, **49**, 1107-1117.

(25) BAGNALL E. H. — *J. Chem. Soc.*, 1899, **75**, 278-286.

(26) KREKELER K. — *Ber.*, 1886, **19**, 2623-2628.

mais un chauffage plus doux, au bain-marie, donne un



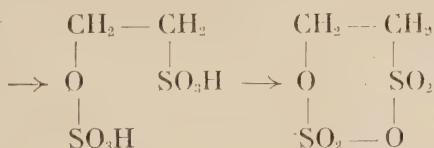
dérivé sulfoné dans le noyau C_6H_5



En faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur l'alcool méthylique et en portant ensuite à l'ébullition avec de l'eau, on obtient les acides oxyméthylsulfonique, oxyméthylènedisulfonique et méthane trisulfonique. ERLÉNMEYER, CARL (27-28) ont sulfoné les alcools propylique et isopropylique par action de SO_3 . De même lorsqu'on dirige des vapeurs de SO_3 dans de l'éther éthylique anhydre, on obtient les acides méthionique, iséthionique et le sulfate de carbyle, anhydride de l'acide éthionique (29) :



L'acide sulfurique se fixe sur les hydrocarbures éthyléniques avec formation d'ester sulfurique. C'est ainsi que l'éthylène est transformé par l'acide sulfurique concentré en sulfate acide d'éthyle, étape de la synthèse de l'alcool éthylique. Avec l'acide sulfurique fumant au contraire, il y a absorption rapide de l'éthylène et formation d'un acide hydroxysulfonique, l'acide iséthionique dont la fonction alcool est ensuite estérifiée ; on aboutit finalement à l'anhydride de l'acide éthionique (30) :



WORSTALL (19) aurait préparé les acides hexène et heptène disulfoniques $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = (\text{SO}_3\text{H})_2$ et $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = (\text{SO}_3\text{H})_2$ par action de SO_3 sur l'hexène et l'heptène bouillants.

Un courant d'acétylène sec barbotant dans de l'acide sulfurique à 80 % d'anhydride refroidi énergiquement

(27) ERLÉNMEYER E. — *Ann.*, 1871, **158**, 260-262.

(28) CARL F. — *Ber.*, 1881, **14**, 63-67.

(29) HÜBNER R. — *Ann.*, 1884, **223**, 198-212.

(30) REGNAULT V. — *Ann.*, 1838, **25**, 32-47

5° Par oxydation des thiols et des disulfures.

L'oxydation peut se faire au moyen de l'acide nitrique concentré (37) ou du permanganate de potassium. C'est ainsi qu'AUTENRIETH (38) prépare l'acide éthyisulfonique à partir de l'éthylmercaptan.

BACKER (39, 40) utilise l'eau oxygénée en milieu acétique pour obtenir l'acide diéthyléther 2,2'-disulfonique, à partir de l'éther β - β' -dimercaptodiéthylique et l'acide pentane sulfonique tertiaire à partir du mercaptan correspondant.

6° Par oxydation des acides sulfoniques.

L'oxydation peut se faire au moyen de l'oxygène, du permanganate de potassium (41).

7° Par substitution du groupe sulfonique au groupe aminé.

C'est ainsi que, en diazotant l'aminométhane disulfonate potassique (42) et en traitant le diazométhane disulfonate de potassium obtenu par le sulfite acide de potassium, on obtient l'acide méthane trisulfonique (24).



8° Par les sulfites alcalins.

a) Action sur les dérivés nitrés.

Le nitrométhane disulfonate de potassium est transformé avec un assez bon rendement en méthane trisulfonate de potassium par action du sulfite neutre de potassium (24, 43).

(37) CARIUS L. — *Ann.*, 1862, **124**, 221-242.

(38) AUTENRIETH W. — *Ann.*, 1890, **259**, 362-364.

(39) BACKER H. J. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 205-207.

(40) BACKER H. J. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 215-218.

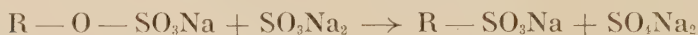
(41) OTTO R. et RÖSSING A. — *Ber.*, 1886, **19**, 1224-1227.

(42) VON PECHMANN H. et MANCK Ph. — *Ber.*, 1895, **28**, 2374-2383.

(43) RATHKE B. — *Ann.*, 1873, **167**, 219-221.

b) *Action sur les esters sulfuriques.*

L. SZEGÖ et G. DE PONTE (44) estiment que le procédé le plus avantageux de préparation des sulfonates alcoylés supérieurs utilisés industriellement comme détergents repose sur la transformation des esters sulfuriques acides sous l'influence des sulfites alcalins.



MAYER (45) prépare avec d'excellents rendements l'acide éthylsulfonique à partir du sulfovinat de sodium.

c) *Action sur les corps non saturés.*

Les corps non saturés, par addition d'une molécule de sulfite sur chaque double liaison, conduisent aux dérivés sulfoniques. C'est ainsi que, par fixation de bisulfite, l'acide éthylène monosulfonique donne l'acide éthane disulfonique (46).

d) *Action sur les dérivés halogénés.*

STRECKER (47) faisant réagir les sulfites alcalins sur les substances halogénées, remplace les atomes d'halogène par des radicaux sulfoniques :



C'est cette méthode de sulfonation que nous nous proposons d'étudier plus en détail.

(44) SZEGÖ L. et DE PONTE G. — *In Bull. Soc. Chim.*, 1937, 624

(45) MAYER F. — *Ber.*, 1890, **23**, 908-912.

(46) ELMER P. KOHLER. — *Am. Chem. J.*, 1898, **20**, 680-695.

(47) STRECKER A. — *Ann.*, 1868, **143**, 90-96.

Méthode de sulfonation de STRECKER

« On connaît déjà, écrivait en 1868 STRECKER (47), deux méthodes générales de préparation des acides sulfoniques : a) action de l'acide sulfurique concentré sur certains composés organiques (hydrocarbures, acides, alcools,...) ; b) oxydation des mercaptans.

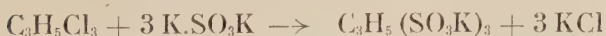
« On sait depuis longtemps que les acides sulfoniques fondus avec la potasse donnent du sulfite de potassium. Je supposai donc que la réaction inverse pouvait avoir lieu et que l'on pourrait obtenir des acides sulfoniques par action des sulfites alcalins sur des corps organiques.

« Je fis faire les premières recherches en 1865 au Docteur BENDER qui réussit facilement à obtenir l'acide éthylsulfonique par chauffage du sulfite de potassium avec l'iodure d'éthyle, cependant que le Docteur COLLMANN obtenait l'acide méthylsulfonique à partir de l'iodure de méthyle. Tous deux étendirent alors leurs recherches aux radicaux alcoyle, acyle, etc...

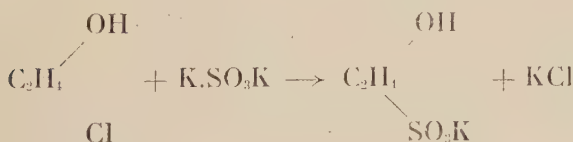
« Le Dr SCHÄUFFELEN étudia le mode de formation des acides trialkoylsulfoniques ; le Dr STÄDEL étudia l'action des sulfites alcalins sur le chlorure d'éthylidène et moi-même leur action sur le chloroforme et l'iodoforme.

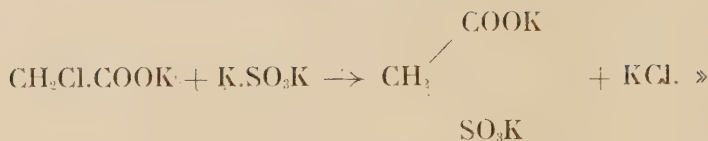
« Règle générale, les atomes Cl, Br, I liés au carbone furent remplacés par un nombre équivalent de restes SO_3K .

Exemples :



« De même avec les alcools, les acides halogénés :



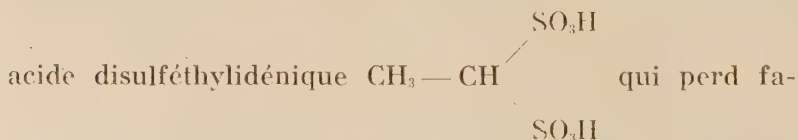


STRECKER opérait en général en tube scellé à une température de 150-180° ; HEMILIAN (48) cependant a montré que la réaction entre le sulfite de sodium et l'iodure d'éthyle a déjà lieu à la température de 100° ; ARBUSOW et PISCITSCHIMUKA (49) ont constaté des réactions analogues à la température ordinaire.

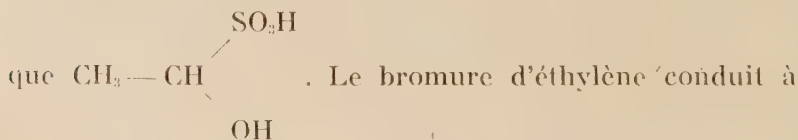
STRECKER, ses collaborateurs, et depuis de nombreux chimistes ont préparé des acides sulfoniques par action des sulfites alcalins sur des substances halogénées variées : hydrocarbures, alcools, cétones, acides, thiols, etc..., surtout en série aliphatique.

Hydrocarbures.

COLLMANN (50) obtint l'acide méthylsulfonique à partir de l'iodure de méthyle. L'acide éthylsulfonique a été préparé par action de l'iodure d'éthyle sur le sulfite neutre de sodium ou de potassium (48,51) ; l'action du sulfite d'argent permet d'obtenir l'ester de l'acide éthylsulfonique (5, 52). STÄDEL (53) transforma le chlorure d'éthylidène en



cilement SO_2 en donnant l'acide monosulfoxyéthylidénique



l'acide éthane disulfonique symétrique (51, 54, 55) ; cepen-

(48) HEMILIAN W. — *Ann.*, 1873, **168**, 145-146.

(49) ARBUSOW A. et PISCITSCHIMUKA P. — *J. Soc. physico-chim. russe*, 1909, **41**, 451-454.

(50) COLLMANN A. — *Ann.*, 1868, **148**, 101-110.

(51) BENDER K. — *Ann.*, 1868, **148**, 96-100.

(52) KURBATOW Ap. — *Ann.*, 1874, **173**, 7-8.

(53) STÄDEL. — *Z. Chem.*, 1868, **4**, 272.

(54) BACKER H. J. et TERPSTRA P. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1931, **50**, 1078-1081.

(55) ELMER P. KOHLER. — *Am. Chem. J.*, 1897, **19**, 728-752.

dant, en utilisant un grand excès de dibrométhane, on évite la formation d'acide disulfonique et on obtient l'acide bromoéthylsulfonique (55, 56). Le bromure de propylène fournit l'acide propylène disulfonique, le chlorure d'éthylène monochloré ou le dérivé bromé donnent de l'acide éthane trisulfonique, en même temps que de l'acide méthylène disulfonique par rupture de la chaîne carbonée (57). L'acide triméthylène disulfonique s'obtient à partir du bromure de triméthylène (57,58). l'acide isobutyldisulfonique s'obtient à partir du bromure d'isobutylène (59), l'acide « trisulfo-glycérique » à partir de la chlorhydrine de la glycérine (60).

La méthode de sulfonation de STRECKER permet l'introduction du groupe sulfonique dans la chaîne latérale des composés aromatiques. Par ébullition d'une solution concentrée de sulfite neutre de potassium avec du chlorure de benzyle (61, 62, 63), on obtient l'acide sulfobenzylrique (l'emploi d'une solution diluée de sulfite hydrolyse simplement le chlorure de benzyle en alcool benzylrique (61) ; cependant BARBAGLIA (64), croyant obtenir le sulfite benzylrique acide, met en doute l'identité des acides sulfoniques et des composés obtenus par la méthode de STRECKER.

L'hexabromométhylbenzène chauffé sous pression avec une solution de sulfite de potassium conduit à l'acide hexaméthyl-benzène hexasulfonique (65).

La méthode de STRECKER permet également la sulfonation de dérivés halogénés aromatiques. C'est ainsi que ROSENKUND (66) a préparé les acides benzène sulfonique et p-toluène sulfonique à partir des carbures correspondants bromés dans le noyau.

Le chlorure de benzyle chloré, porté à l'ébullition avec une solution de sulfite de potassium, donne le sel de potassium de l'acide chlorobenzylsulfonique (61), ce qui montre une fois de plus que l'halogène nucléaire est bien moins facile à remplacer par le groupe sulfonique que les halogènes de la chaîne latérale.

(56) MARVEL C. S., BAILEY C. F. et SPARBERG M. S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1833-1837.

(57) MONARI A. — *Ber.*, 1885, **18**, 1343-1350.

(58) AUTENRIETH W. et BÖLLI E. — *Ber.*, 1925, **54**, 2144-2150.

(59) HAGELBERG L. — *Ber.*, 1890, **23**, 1083-1092.

(60) SCHÄUFFELEN A. — *Ann.* 1868, **148**, 111-119.

(61) BÖHLER O. — *Ann.*, 1870, **154**, 50-59.

(62) FROMM E. et DE SEIXAS-PALMA J. — *Ber.*, 1906, **39**, 3308-3317.

(63) MOHR G. — *Ann.*, 1883, **221**, 215-229.

(64) BARBAGLIA G. — *Ber.*, 1872, **5**, 270-274.

(65) BACKER H. J. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1935, **54**, 745-749.

(66) ROSENKUND K. W. — *Ber.*, 1921, **54**, 438-440.

Acides.

Par la méthode de STRECKER, on a pu sulfoner les acides suivants : monochloracétique (50, 67, 68, 69), monobromo- et mono-iodoacétique ; α -chloro-, α -bromo-, α -iodopropionique, β -chloro-, β -bromo- (67), β -iodopropionique (67, 70), γ -bromobutyrique (71), α -bromo- et β -chlorobutyrique sous forme d'ester éthylique (48), α -bromo-n. butyrique et α -bromoisobutyrique (67), bromopivalique (72), α -bromo-n. valérique, α -bromoisopropylacétique, α -bromo-n. caproïque, bromomalonique, éthylbromomalonique, bromosuccinique, chlorosulfacétique, bromosulfacétique, dichloro- et dibromoacétique, chlorobromacétique, $\alpha\alpha$ -dibromopropionique (67), $\alpha\beta$ -dibromopropionique (67, 73), $\alpha\beta$ -dibromosuccinique (67), o- et métabromobenzoïque (63).

Il semble d'ailleurs que les esters réagissent plus rapidement avec les sulfites que les sels alcalins des acides halogénés (74).

Thiols.

Lorsque l'on ajoute en refroidissant une solution de sulfite neutre de potassium à du perchlorométhylmercaptan $\text{Cl}_3\text{C}-\text{SCl}$, on obtient des cristaux que l'on a cru identifier au sel de potassium de l'acide mercaptométhane trisulfonique (75, 76, 77) $(\text{SO}_3\text{K})_3 \equiv \text{C}-\text{SH}$, les trois atomes de chlore liés au carbone étant remplacés par des radicaux sulfoniques.

Alcools.

La monochlorhydrine du glycol, chauffée en vase clos à 180° avec du sulfite de sodium, conduit à l'acide iséthionique (50). SCHÄUFFELEN (60), chauffant dans une cornue

-
- (67) BACKER H. J. et VAN MELS H. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1930, **49**, 177-194.
 - (68) STILICH O. — *J. prakt. Chem.*, 1906, **73**, 538-544.
 - (69) GÖSSLING W. — *Z. angew. Chem.*, 1909, **22**, 961-967.
 - (70) ROSENTHAL Th. — *Ann.*, 1886, **233**, 15-39.
 - (71) BACKER H. J. et BENNINGA N. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1936, **55**, 605-614.
 - (72) BACKER H. J. et VAN DER VEEN. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1936, **55**, 887-898.
 - (73) BACKER H. J. et BEUTE A. E. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1935, **54**, 601-607.
 - (74) BACKER H. J. et VAN MELS H. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1930, **49**, 363-380.
 - (75) ALBRECHT M. — *Ann.*, 1872, **161**, 129-148.
 - (76) RATHKE B. — *Ann.*, 1872, **161**, 149-171.
 - (77) BACKER H. J. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1930, **49**, 1048-1053.

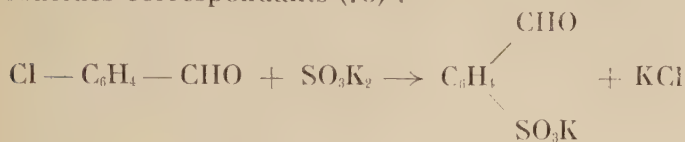
munie d'un réfrigérant ascendant un mélange de dichlorhydrine de la glycérine et de sulfite de potassium, jusqu'à disparition de la couche huileuse, obtient de l'acide disulfoglycérique.

Ether-oxydes.

En chauffant à 160° en vase clos l'éther 2,2'-dichlorodiéthylique avec du sulfite d'ammonium, BACKER obtient l'acide sulfonique correspondant (39).

Aldéhydes.

Les sulfites alcalins réagissent sous pression sur les aldéhydes aromatiques chlorées qu'ils transforment en sulfacides correspondants (78) :



VALEUR DE LA REACTION DE STRECKER

La méthode de sulfonation de STRECKER semble donc permettre le remplacement, dans une molécule organique halogénée, des atomes d'halogènes par autant de radicaux sulfoniques.

Cette méthode n'est cependant pas générale.

STRECKER (47) ne put sulfoner le tétrachlorure de carbone. Les sulfites alcalins ne se substituent pas aux halogènes des halogénures d'alcoyle portant des substituants négatifs (7). Le diphenylmonochlorométhane chauffé à 120° en tube scellé, le diphenylmonobromométhane chauffé sous réfrigérant à reflux avec une solution de sulfite de sodium ne donnent pas le dérivé sulfoné attendu : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{SO}_3\text{Na}$, mais donnent avec un rendement quantitatif l'oxyde de benzhydre : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2$, avec sans doute formation intermédiaire de benzhydrol : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{CHOH}$ (79).

Par ailleurs les atomes d'halogène ne sont pas toujours tous remplacés par SO_3H .

(78) D.R.P., 88.952, in *Frdl.*, 1894-1897, 4, 133.

D.R.P., 107.918, in *Frdl.*, 1897-1900, 5, 136.

(79) in Weyl-Cornubert, ed. 1923, 822.

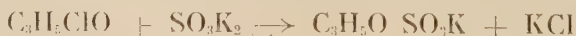
STRECKER indiquait déjà que l'action des sulfites alcalins sur les composés halogénés n'est pas toujours aussi simple que dans les exemples précédemment rapportés (47). Il ne put obtenir que l'acide méthane disulfonique et non le dérivé trisulfoné tant à partir de l'iodoforme que du chloroforme ; dans ce dernier cas il se formait également sans doute des acides méthylsulfonique et dichlorométhane sulfonique. Les sulfites alcalins transforment la chloropierine en nitrométhane disulfonate alcalin (76). Une solution d'acide trichloracétique ajoutée à une solution bouillante de sulfite de potassium amène la production de SO_2 , CO_2 , CHCl_3 et $\text{CO}_3\text{K} - \text{CHCl} - \text{SO}_3\text{K}$ (76). L'action du sulfite d'ammonium sur l' α - β - γ - δ -tétrabromo β - γ -diméthylbutane et sur le β - γ -dibromobutane ne donne pas les dérivés sulfonés attendus ; dans le premier cas il se forme de l'acide β - γ -diméthylbutylène disulfonique et dans le second cas de l'acide β -oxybutane γ -sulfonique (80). Les essais de préparation de l'acide méthane tétra-sulfonique par action du sulfite de potassium sur le diiodométhane disulfonate (23) ou sur le bromométhane trisulfonate de potassium (81) n'ont pas abouti. Il se formerait dans le premier cas du méthionate et dans le second du méthane trisulfonate de potassium. De même le trichlorométhane sulfonate de potassium, chauffé au bain-marie avec une solution aqueuse de sulfite neutre de potassium, conduit au dichlorométhane sulfonate de potassium avec dégagement de SO_2 ; en opérant en tube scellé à 130° on obtient le méthionate : $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$ (76).

Reprenant les essais de STÄDEL (53), BUNTE (82) affirme que l'action du sulfite neutre de sodium sur le chlorure d'éthylidène conduit à l' α chloréthylsulfonate de sodium :



puis à l'éthylsulfonate, le milieu devenant acide.

L'acétone dichlorée ne fixerait qu'une molécule de sulfite (83) :



(80) POPE W. J. et KIPPING F. B. — *J. Chem. Soc.*, 1930, 2.591-2.594.

(81) BACKER H. J. et KLAASSENS K. H. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1930, **49**, 1045.

(82) BUNTE. H. — *Ann.*, 1873, **170**, 305-330.

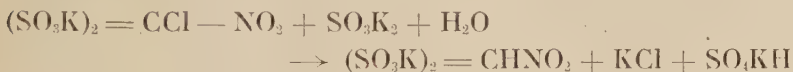
(83) BENDER C. — *Z. Chem.*, 1870, **6**, 162.

On obtient l'acide acétaldéhyde disulfonique



sous forme de combinaison bisulfite par action du sulfite de potassium à chaud sur le chloral (76).

De tous les corps examinés par RATHKE (76) et renfermant le groupe CCl_3 , seul le perchlorométhylmercaptop CCl_3SCl semblait échanger ses trois atomes de chlore avec des restes sulfoniques et se transformer en mercaptométhane trisulfonate de potassium $\text{HS} - \text{C}(\text{SO}_3\text{K})_3$ (75, 76), dont l'oxydation par Cl ou Br donnait l'acide méthane trisulfonique $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$ (24, 77). Mais le corps regardé comme acide mercaptométhane trisulfonique était en réalité l'acide thiosulfurique méthionique ou méthane disulfonique monothiosulfurique $\text{SO}_3\text{H} - \text{S} - \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ (84). L'acide chloro- (ou bromo-) nitrométhionique, chauffé en solution neutre avec le sulfite potassique, ne conduit pas à une substitution de l'atome d'halogène par un groupe sulfonique, mais à une réduction (85, 86).



En conclusion, nous retiendrons que, lorsque l'on fait réagir un sulfite alcalin sur certains dérivés polyhalogénés, il est possible que des atomes d'halogène ne soient pas substitués par SO_3H . Parfois il y a simplement oxydation du sulfite en sulfate, le mélange réactionnel devenant acide. Ces faits seront retrouvés dans l'étude de la réaction des sulfites alcalins sur les dérivés polyhalogénés du méthane.

INFLUENCE DES DOUBLES LIAISONS SUR LA REACTION DE STRECKER

Lorsque la molécule halogénée contient en outre des doubles liaisons, la réaction peut être modifiée. A la réaction de sulfonation de STRECKER, peut s'ajouter la fixation des sulfites alcalins sur les doubles liaisons.

1° Action des sulfites sur les composés non saturés.

L'action des sulfites acides sur les composés éthyléni-

(84) BACKER H. J. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1931, **50**, 268-278.

(85) BACKER H. J. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1935, **54**, 899-904.

(86) BACKER H. J. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1936, **55**, 915-920.

ques semble plus facile que celle des sulfites neutres (87, 88). La fixation d'un sulfite SO_3MH sur une double liaison est réglée par trois facteurs principaux :

— la nature du composé : lorsqu'au carbone porteur de la double liaison se trouvent soudés différents radicaux hydrocarbonés, la constante de vitesse est d'autant plus petite que ces radicaux sont plus lourds ;

— la solubilité dans l'eau : plus les composés éthyléniques sont solubles et plus l'attaque de leur double liaison est facile ;

— la fonction caractéristique :

= *Acides*. La vitesse de réaction dépend de la concentration en acide non saturé et en bisulfite (88). La fixation du bisulfite est d'autant plus facile que l'acide est plus énergique et contient plus de groupements électronégatifs (89, 90).

L'acide éthylène monosulfonique fixe le bisulfite pour donner l'acide éthane disulfonique (46). Les bisulfites alcalins se fixent toujours en β sur les acides acryliques. C'est ainsi que l'acide acrylique conduit à l'acide β -sulfo-*propionique* (70) : $\text{SO}_3\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, l'acide diméthylacrylique conduit de même à l'acide β -sulfo-*isovalérique* (72) : $(\text{CH}_3)_2 = \text{C}(\text{SO}_3\text{H}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, l'acide α -éthylacrylique à l'acide α -éthyl β -sulfo-*propionique* (72) : $(\text{SO}_3\text{H}) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{COOH}$, les acides β -sulfo-*acryliques* *cis* et *trans* à l'acide $\beta\beta$ -disulfo-*propionique* $(\text{SO}_3\text{H})_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ (73), l'acide α -sulfo-*acrylique* à l'acide $\alpha\beta$ -disulfo-*propionique* (91). Les sulfites alcalins transforment l'acide β -sulfo-*crotonique* en acide $\beta\beta$ -disulfo-*butyrique* (92) et l'acide γ -sulfo-*crotonique* en acide $\beta\gamma$ -disulfo-*butyrique* (71), l'acide *tiglique* ou méthyl-*crotonique* en acide α -méthyl β -sulfo-*butyrique* (72).

De deux isomères géométriques, la forme *cis* réagit plus rapidement que la forme *trans* (88) ; l'acide maléique

(87) KOLKER I. et LAPWORTH A. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 307-315.

(88) HAGGLUND E. et RINGBOM A. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, **150**, 231-253.

(89) BOUGAULT J. et MOUCHEL-LA-FOSSE. — *C.R.*, 1913, **156**, 396-398.

(90) BOUGAULT J. et MOUCHEL-LA-FOSSE. — *J. Pharm. Chim.*, 1913, **7**, 473-482.

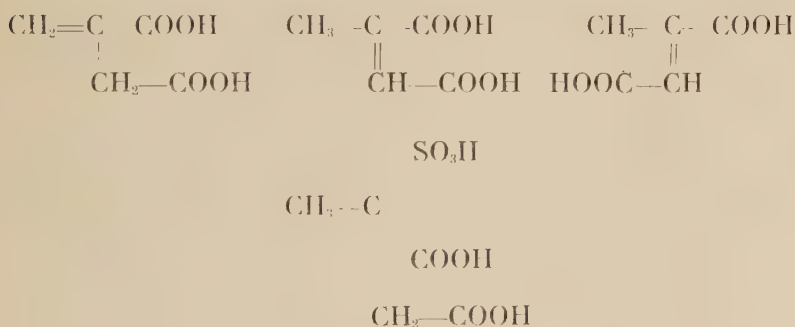
(91) BACKER H. J. et BEUTE A. E. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1935, **54**, 200-205.

(92) BACKER H. J. et BEUTE A. E. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1935, **54**, 621-626.

réagit plus vite que l'acide fumarique (93). STRECKER et MESSEL (94), ayant obtenu par action du sulfite neutre de potassium sur l'acide maléique les différents sels de l'acide « sulfomaléique » : $C_4H_3O_7SK_3$, $C_4H_1O_7SK_2$, $C_4H_5O_7SK$, démontraient l'identité des acides sulfomaléique, sulfofumarique et sulfosuccinique qui, fondus avec la potasse, conduisent tous à l'acide fumarique.

Avec les acides bibasiques, on observe une différence d'aptitude de fixation du bisulfite avec le sel neutre et avec le sel acide. L'acide fumarique réagit plus vite que son sel neutre mais plus lentement que son sel acide ; par contre l'acide maléique réagit moins vite que son sel acide et celui-ci moins vite que le sel neutre (88, 93).

Les acides itaconique, citraconique, mésaconique, bouillis avec une solution concentrée de sulfite neutre de potassium conduisent à l'acide pyrosulfotartrique (95) :



Citons encore la fixation des sulfites alcalins sur les acides sorbique $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, triphénylacrylique, cinnamique (88, 96, 97) ; ce dernier acide est transformé en acide phénylsulfopropionique alors que l'action de l'acide sulfurique engendrerait les acides o- et p-sulfocinnamiques (98).

(93) VAN DER ZANDEN J. M. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1926, **45**, 424-427.

(94) STRECKER A. et MESSEL R. — *Z. Chem.*, 1870, **4**, 459.
MESSEL R. — *Ann.*, 1871, **157**, 15-24.

(95) WIELAND Th. — *Ann.*, 1871, **157**, 34-44.

(96) VON MILLER W. — *Ann.* 1877, **189**, 338-357.

(97) VALET C. — *Ann.*, 1870, **154**, 62-72.

(98) RUDNEW W. — *Ann.*, 1874, **173**, 8-20.

* = *Alcools et phénols*. L'alcool cinnamique, le géraniol, le linalol, le citronellol (99, 100) se combinent facilement aux bisulfites, alors que les étheroxydes et les esters de ces mêmes alcools sont inertes.

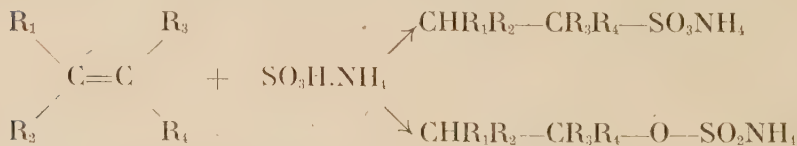
L'addition, d'ailleurs difficile, du bisulfite d'ammonium à l'alcool allylique conduirait CARL (28) à l'homologue supérieur de l'acide iséthionique $\text{SO}_3\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ et ROSENTHAL (70) à l'acide allylsulfonique $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$.

La chaîne allylique de l'isoeugénol ne réagit pas (99).

= *Aldéhydes et cétones*. L'acroléine $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ s'unit au bisulfite avec un fort dégagement de chaleur pour donner le composé $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, combinaison bisulfitique d'aldéhyde sulfonique qu'une solution ammoniacale d'argent oxyde en β -sulfopropionate (70). L'aldéhyde cinnamique fournit l'acide sulfonique $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2\text{CHO}$ comme le citral fournit l'acide citraldihydrodisulfonique, sous forme de leurs combinaisons bisulfitiques (101) (Action utilisée pour le dosage de l'aldéhyde cinnamique dans l'essence de cannelle).

Méthylhepténone et carvone se dissolvent intégralement dans une solution aqueuse de bisulfite, la pulégone très peu, l'ionone pas du tout (99).

= *Hydrocarbures*. La fixation des sulfites sur les hydrocarbures éthyléniques paraît très difficile (87, 99, 100). L'action du sulfite de sodium à 120° en tube scellé sur le styrène aurait pourtant fourni à MILLER (96) un peu de phényléthylsulfonate de sodium à côté de beaucoup de métastrylène, produit de condensation du styrène. Plus récemment KOLKER et LAPWORTH (87) ont montré la réalité de la fixation des sulfites acides sur les hydrocarbures éthyléniques. Cyclohexène, pinène, bipentène, amylène, éthylène donnent, en général à froid si les conditions sont favorables, des sels d'acides sulfoniques, avec plus ou moins d'esters sulfureux :



(99) LABBE H. — In *Bull. Soc. Chim.*, 1899, **21**, 1077-1080.

(100) DUPONT J. et LABAUNE L. — In *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **7**, 86.

(101) TIEMANN F. — *Ber.*, 1898, **31**, 3278-3296.

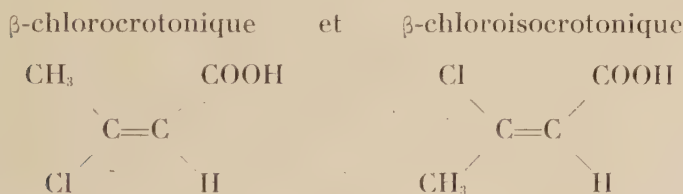
MOUSSERON (102) montre que la fixation du sulfite acide d'ammonium sur le méthyl-4 cyclohexène actif sur la lumière polarisée conduit à la formation du dérivé métasulfoné actif et du dérivé para inactif.

Les sulfites alcalins peuvent se fixer également sur les composés à triple liaison. L'acide propiolique fixe une molécule de bisulfite pour donner l'acide β -sulfoamylique trans (103), et deux molécules pour donner l'acide $\beta\beta$ -disulfopropionique (73). L'acide tétrolique $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$ conduit à l'acide $\beta\beta$ -disulfobutyrique (92). Les acides phénylpropiolique, amylpropiolique, hexylpropiolique, comme leurs esters méthyliques, sont capables de fixer une ou deux molécules de sulfite alcalin (104).

2) Action des sulfites sur les corps halogénés non saturés

Lorsque l'on fait agir un sulfite alcalin sur un composé halogéné non saturé, les atomes d'halogène sont remplacés par des restes sulfoniques cependant que les doubles liaisons fixent chacune une molécule de sulfite.

C'est ainsi que les acides



conduisent à l'acide $\beta\beta$ -disulfobutyrique (92), et l'acide chloro-4-buténoïque-3 à l'acide $\beta\gamma$ -disulfobutyrique (71).

L'halogène semble d'ailleurs réagir avant la double liaison et on peut aboutir à des acides sulfoniques éthyléniques. Le sulfite neutre d'ammonium transforme les acides α -chloro- ou α -bromoacrylique, β -chloroacrylique trans en β -sulfoacrylates cis (102) et non en α -sulfoacrylates (91). En partant de l'acide β -chloroacrylique cis (103) on obtient l'acide β -sulfoacrylique trans.

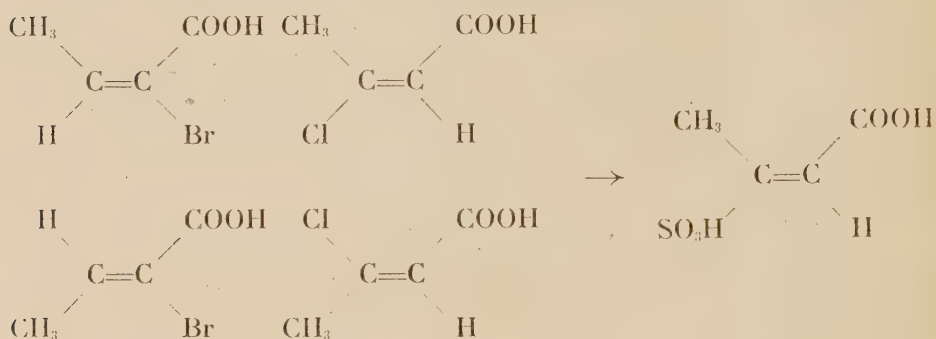
Les acides α -bromocrotonique et α -bromoisocrotonique, β -chlorocrotonique et β -chloroisocrotonique, traités

(102) MOUSSERON M. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 248-250.

(103) BACKER H. J. et BEUTE A. E. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1935, **54**, 523-530.

(104) LASAUSSE E. — *C.R.*, 1913, **156**, 147-149.

par le sulfite neutre d'ammonium, sont tous transformés en acides β -sulfocrotoniques (105) :



cependant que l'on obtient l'acide γ -sulfocrotonique à partir de l'acide γ -chlorocrotonique (71).

L'iodure d'allyle chauffé à l'ébullition avec du sulfite de potassium fournit deux sels doubles d'iodure de potassium et d'allylsulfonate (106) : $7 \text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + 6 \text{IK}$ et $3 \text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + 2 \text{IK}$.

CONCLUSIONS

La réaction de sulfonation de STRECKER est très complexe et paraît moins générale que ne le pensait son auteur. Il n'y a pas toujours remplacement de tous les atomes d'halogène par des restes sulfoniques, en particulier dans les composés renfermant le groupement CCl_3 . La présence de doubles liaisons dans les composés halogénés vient encore compliquer cette réaction.

Nous nous proposons d'appliquer la réaction de sulfonation de STRECKER à quelques composés halogénés du méthane, de l'éthane et de l'éthylène, en lui apportant toutefois quelques modifications ; nous opérerons en solution aqueuse et à une température voisine de 100° , et non en tube scellé à 150° .

(105) BACKER H. J. et BEUTE A. E. — *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1935, **54**, 551-560.

(106) VON RAD A. — *Ann.*, 1872, **161**, 218-224.

Partie Expérimentale

Pour étudier la cinétique de la réaction : sulfite neutre de sodium-hydrocarbure halogéné, nous avons dosé dans le milieu réactionnel les sulfites totaux, les sulfates, les halogénures alcalins, l'acidité (sulfites acides). Nous avons également, dans certains cas, suivi les dégagements gazeux (acétylène). Nous décrivons ici le protocole des essais, indiquons les méthodes de dosage utilisées et précisons comment sont exprimés les résultats.

Nous décrivons ensuite les expériences de sulfonation réalisées.

PROTOCOLE DES ESSAIS

Dans chaque expérience, des essais préalables permettent de déterminer la nature de la réaction et de fixer les proportions relatives de sulfite et d'halogénure d'alcoyle. Le solvant est un mélange d'eau (90 ml) et d'alcool à 95° (10 ml). La quantité d'halogénure d'alcoyle est généralement de 13,5 m.mol.g (cette quantité a été arbitrairement adoptée au cours de l'essai sur 5 g de diiodométhane sulfonate de sodium et conservée par la suite dans le but — illusoire — de comparer les vitesses de réaction).

La quantité convenable de sulfite neutre de sodium est dissoute dans les 100 ml de solvant placés dans un ballon de 500 ml. La solution est portée à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. Un dosage iodométrique effectué à ce moment permet de préciser la concentration initiale en sulfite. L'halogénure d'alcoyle — s'il est solide — est alors versé dans la solution de sulfite dont l'ébullition a été un instant interrompue (temps zéro). Lorsque l'halogénure d'alcoyle est liquide, il est dilué dans les 10 ml d'alcool et cette solution est versée au temps zéro dans les 90 ml de solution aqueuse de sulfite portés à l'ébullition.

Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à l'ébullition. A intervalles convenables, on prélève les prises d'essai destinées aux différents dosages.

METHODES DE DOSAGE UTILISEES

Dosage iodométrique des sulfites.

Nous avons utilisé la méthode « par retour » adoptée par le Codex 1949 pour le dosage des sulfites.

La prise d'essai de solution sulfitée (0,5 ml) est versée dans un excès (5 ml) de solution d'iode N/10 et l'excès d'iode évalué au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium N/20.

Dosage de « l'acidité ».

Il s'agit simplement du dosage alcalimétrique du sulfite acide de sodium résultant de l'action sur le sulfite neutre de l'hydracide formé au cours de certaines réactions. Il fallait choisir un indicateur coloré tel que le pH

des solutions de sulfite fût compris dans sa zone de virage. Nous disposions de deux indicateurs convenables : la phtaléine du phénol qui vire de l'incolore au rouge pour un pH variant de 8,3 à 10 (Codex) et le bleu de thymol qui passe du jaune au bleu outre-mer pour un pH allant de 8 à 9,6 :

8 — jaune	9 — bleu
8,6 — vert d'eau	9,6 — bleu-outremer

Le pH des solutions de sulfite utilisées a toujours été voisin de 9,3. Le sulfite de sodium, même recristallisé plusieurs fois, a toujours été trouvé alcalin à la phtaléine, mais sensiblement neutre au bleu de thymol.

En conclusion, nous avons effectué le dosage de l'« acidité » au moyen d'une solution de soude titrée, en présence de bleu de thymol indicateur. A la prise d'essai (1 ml) diluée dans 2 ml d'eau distillée, on ajoute V gouttes de solution de bleu de thymol et on fait tomber peu à peu la solution N/20 de soude jusqu'à virage au bleu-outremer :



Dosage des halogénures alcalins.

Nous avons utilisé la méthode classique de VOLHARD (107), adaptation du procédé proposé par CHARPENTIER.

Il est nécessaire, avant d'opérer la précipitation de l'halogénure alcalin par le nitrate d'argent, d'éliminer les sulfites. BAGGESGAARD-RASMUSSEN (8) les oxydent par le permanganate de potassium N/10 en milieu nitrique ; nous avons plus simplement eu recours à l'oxydation nitrique à chaud.

La prise d'essai (0,5 ml) est diluée dans 5 ml d'eau distillée, traitée à l'ébullition par 1 ml d'acide nitrique pur. Les halogénures sont précipités par 5 ml de nitrate d'argent N/20 dont l'excès est évalué, en présence de X gouttes d'une solution d'alun de fer ammoniacal, au moyen d'une solution N/20 de thiocyanate d'ammonium, versée jusqu'à coloration rose.

Dosage des sulfates.

Les sulfates ont été dosés pondéralement sous forme de sulfate de baryum. Il importe, avant d'opérer la précipitation par le chlorure de baryum, d'éliminer les sul-

(107) VOLHARD J. — *Ann.* 1878, **190**, 1-61.

fités par ébullition en milieu chlorhydrique, sinon les résultats sont entachés d'une erreur par excès.

La prise d'essai (5 ml) est diluée avec 50 ml d'eau distillée et maintenue à l'ébullition avec 5 ml d'acide chlorhydrique pur jusqu'à disparition d'odeur sulfureuse. Les sulfates sont alors précipités à l'ébullition au moyen de 10 ml de solution au 1/10 de chlorure de baryum et le dosage est terminé selon la méthode classique.

Dosage de l'acétylène.

Lorsque l'on se propose de mesurer le dégagement gazeux, le dispositif expérimental doit être légèrement modifié.

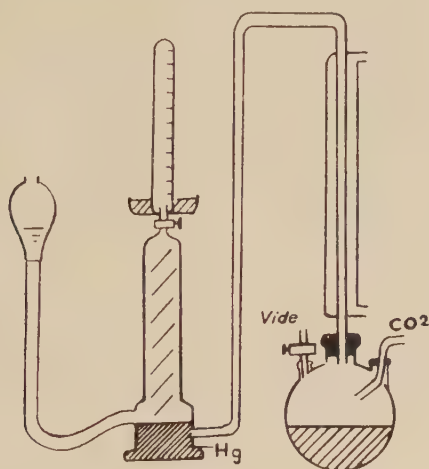


FIG. 1.

Le réfrigérant à reflux se prolonge par un tube à dégagement (la branche verticale descendante mesure 80 cm au moins) aboutissant dans une couche de mercure, à la partie inférieure d'une éprouvette remplie de lessive de potasse. Cette éprouvette est surmontée d'un tube gradué pour recueillir les gaz ayant barboté dans la potasse. L'emploi alterné du vide et d'un courant de gaz carbonique permet d'éliminer la majeure partie de l'air avant le début de l'expérience. Pendant la durée de celle-ci, on maintient un léger courant de gaz carbonique.

Ce dispositif permet de suivre dans le temps l'importance du dégagement gazeux, la solution de potasse retenant le gaz carbonique et le gaz sulfureux qui peut éventuellement se former au cours des réactions. Les volumes de gaz sont ramenés aux conditions normales de tempéra-

ture et de pression. Nous n'avons cependant compté comme acétylène que la fraction de gaz absorbable par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux sous forme d'acétylurè.

EXPRESSION DES RESULTATS

Les résultats des dosages sont exprimés en millimolécules grammes (m. mol.) pour 100 ml. Les tableaux et les courbes permettent de suivre les variations en fonction du temps (exprimé en minutes) des sulfites totaux, des sulfites acides, des sulfates, des halogénures alcalins et, dans certains cas, le dégagement d'acétylène.

Sulfite total.

Soient n_0 et n ml les quantités de solutions N/20 de thiosulfate trouvées respectivement aux temps 0 et t .

1 ml Iode N/20 = 1/40 m. mol. sulfite

Sulfite total au temps t :

$$(10 - n) \times 1/40 \times 2 \times 100 = 5(10 - n)$$

Quantité de sulfite disparu au temps t :

$$5 (n - n_0)$$

Sulfite acide.

Soit n' ml la quantité de soude trouvée au temps t .

1 ml soude N/20 = 1/20 m. mol. sulfite acide

Sulfite acide au temps t :

$$1/20 \times n' \times 100 = 5 n'$$

Halogénure.

Soit n'' ml la quantité de thiocyanate N/20 trouvée au temps t .

1 ml NO_3Ag N/20 = 1/20 m. mol. halogénure

Halogénure au temps t :

$$(5 - n'') \times 1/20 \times 2 \times 100 = 10 (5 - n'')$$

Sulfate.

Soient p_0 et p mg les poids de sulfate de baryum trouvés respectivement aux temps 0 et t .

233 mg de SO_4Ba = 1 m. mol. sulfate

Sulfates au temps 0 :

$$\frac{p_0 \times 100}{233 \times 5} = \frac{20 p_0}{233}$$

Sulfates apparus au temps t :

$$20(p - p_0)$$

$$233$$

Acétylène.

Soit v ml le volume d'acétylène recueilli au temps t .

$$22,4 \text{ ml d'acétylène} = 1 \text{ m. mol.}$$

Acétylène formé au temps t : $v/22,4$.

REMARQUES SUR LE SULFITE DE SODIUM UTILISÉ

Le sulfite neutre de sodium que nous avons utilisé contenait de petites quantités de sulfate dont il fut évidemment tenu compte pour suivre l'oxydation du sulfite, et des traces de carbonate, ce qui explique sans doute l'alcalinité des solutions à la phénolphthaléine. La quantité de sulfite à employer était calculée d'après sa teneur en sulfite vrai déterminée iodométriquement.

Essai de stabilité de la solution de sulfite neutre de sodium.

Une solution faite en dissolvant 2 g de sulfite dans 100 ml d'eau — soit distillée, soit distillée et récemment bouillie — fut gardée soit à la température du laboratoire, en erlenmeyer de 250 ml bouché, soit à la température d'ébullition sous réfrigérant à reflux.

Temps en h.	Quantité de sulfite retrouvé en grammes		
	15°		100°
	Eau distillée	Eau bouillie	Eau distillée
0	1,87	1,91	1,86
$\frac{1}{2}$	1,86	1,90	1,86
$1\frac{1}{2}$	1,81	1,90	1,86
3	1,68	1,87	1,86
5	1,56	1,81	1,86
24	0,40	1,31	

Ces chiffres indiquent que nous n'avons pas à craindre l'autooxydation du sulfite au cours de nos recherches sur la cinétique des réactions.

Notre étude a porté sur les composés suivants :

A. Dérivés halogénés du méthane.

- 1) *Monohalogénés* : iodure de méthyle
- 2) *Dihalogénés* : iodure de méthylène
bromure de méthylène
chlorure de méthylène
diiodométhane sulfonate de sodium
- 3) *Trihalogénés* : iodoforme
bromoforme
chloroforme
monoiododichlorométhane
diiodomonochlorométhane
- 4) *Tétrahalogénés* : tétraiodure de carbone
tétrabromure de carbone
tétrachlorure de carbone

B. Dérivés halogénés de l'éthane.

- 1) *Monohalogénés* : iodure d'éthyle
- 2) *Dihalogénés* : chlorure d'éthylidène
dichloréthane symétrique
dibrométhane symétrique
- 3) *Tétrahalogénés* : tétrachloréthane
tétrabrométhane
- 4) *Hexahalogénés* : hexachloréthane

C. Dérivés halogénés de l'éthylène.

- 1) *Dihalogénés* : dichloréthylène symétrique
dibrométhylène symétrique
- 2) *Trihalogénés* : trichloréthylène
tribrométhylène
- 3) *Tétrahalogénés* : tétrachloréthylène
tétraiodéthylène

Action du sulfite de sodium sur les dérivés halogénés du méthane

DERIVES MONOHALOGENES

Le protocole adopté pour nos essais (ébullition sous réfrigérant à reflux en milieu hydroalcoolique du sulfite neutre de sodium et du composé halogéné) nous interdisait l'étude des dérivés monohalogénés trop volatils : chlorure (Eb. = $-23^{\circ}7$) et bromure (Eb. = $+4^{\circ}5$). Nous n'avons donc fait d'essai qu'avec l'iodure de méthyle (Eb. = $+42^{\circ}5$).

L'action des sulfites alcalins, sodium et potassium, sur l'iodure de méthyle a été étudiée par COLLMANN (50). Cet auteur chauffe *en tube scellé* pendant plusieurs heures à 100° - 120° un mélange de sulfite et d'iodure de méthyle. Il se fait un sel double $4\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$, INa ou $4\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$, IK , à partir duquel fut isolé le sel alcalin $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ou $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$.

Nous avons constaté que la réaction s'amorçait à une température bien inférieure à 100° ; nous avons donc seulement chauffé la solution à 50° au bain-marie.

Iodure de méthyle...	1,92 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium....	1,90 g (au dosage : 14 m. mol.)
Solvant	100 ml.

Pour éviter les pertes par évaporation de l'iodure de méthyle lors des prises d'essai pour les dosages, une opération a été faite pour chaque temps de dosage.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Iodures</i> (m. mol.)
15	2,5	0	0	3
30	5	0	0	4,5
60	5,25	0	0	5
90	8,85	0	0	7,5
120	13,5	0	0	12,5

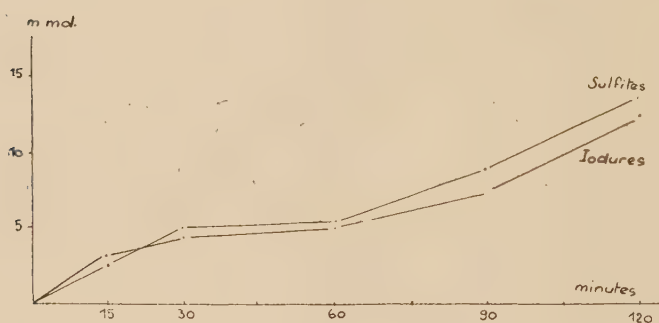


FIG. 2.

La cinétique de la réaction s'accorde donc bien avec la formation de méthane sulfonate de sodium selon la réaction de STRECKER :



DERIVES DIHALOGENES

Action de sulfite neutre de sodium sur l'iode de méthylène.

Cette réaction bien connue est à la base de la préparation du monoiodométhane sulfonate de sodium ou méthiodal sodique (Abrodil, Diagnorénol n. d., en Amérique Skiodan) :



L'iode de méthylène utilisé (Eb. 80° sous 25 mm Hg) avait été préparé par réduction de l'iodoforme par l'arsénite de sodium (108).

Iode de méthylène. 3,62 g (13,5 m. mol.)
 Sulfite de sodium.... 3,75 g (au dosage : 26 m. mol.)
 Solvant 100 ml.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps (minutes)	Sulfites totaux disparus (m. mol.)	Sulfites acides (m. mol.)	Sulfates (m. mol.)	Iodures (m. mol.)
5	3,50	0	0	4
15	8	0	0	8,5
30	11,25	0	0	11,50
60	11,50	0	0	12,50

La réaction étudiée est donc du type de celle de STRECKER : remplacement d'un atome d'iode par un reste sulfoné.

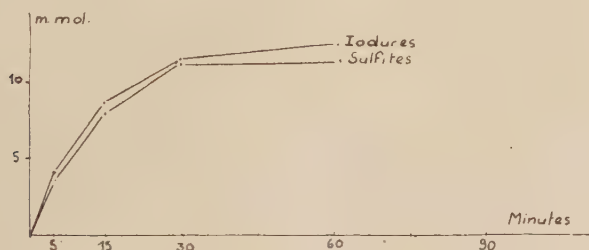


FIG. 3.

Action du sulfite neutre de sodium sur le bromure de méthylène.

La réaction principale consiste là encore en une substitution d'un atome d'halogène par un reste sulfoné :



Le bromure de méthylène utilisé (Eb. 96°) avait été préparé par réduction du bromoforme par l'arsénite de sodium (109).

Bromure de méthylène	2,35 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium....	3,75 g (au dosage : 28 m. mol.)
Solvant	100 ml.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Bromures</i> (m. mol.)
5	5	0	0	5
15	8	0	0	8
30	8,75	0	0	8,50
60	8,50	0	0	8,50
90	7,75	0	0	9

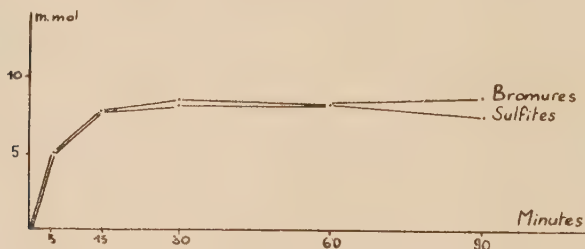


FIG. 4.

Au bout d'une heure de réaction, nous notons, lors du titrage des surfités, une absorption d'iode plus importante. Ce phénomène, que nous avons observé également dans la réaction des sulfites sur le bromoforme, n'a pu être expliqué.

(109) HARTMANN et DREGER. — *Synthèses organiques* (éd. 1935), 189.

Action du sulfite neutre de sodium sur le chlorure de méthylène.

Dans les conditions expérimentales choisies, le sulfite de sodium est sans action sur le chlorure de méthylène.

Conclusions

Dans les conditions opératoires adoptées, il ne se fait pas de dérivé disulfoné du méthane par action du sulfite neutre de sodium sur les composés dihalogénés du méthane.

Bromure et iodure de méthylène conduisent à la formation de méthane sulfonate monohalogéné, la réaction de STRECKER ne portant que sur l'un des deux atomes d'halogène. Avec l'iodure, la réaction est plus complète qu'avec le bromure de méthylène. Le chlorure de méthylène ne réagit pas, peut-être en raison de son point d'ébullition trop bas (40°).

DERIVES TRIHALOGENES

Action des sulfites neutres alcalins sur l'iodoforme.

STRECKER (47), faisant réagir à 150° *en tube scellé* le sulfite neutre de potassium sur l'iodoforme, obtient des cristaux de méthylène disulfonate de potassium. Il admet la formation intermédiaire d'iodure de méthylène, par réduction de l'iodoforme, ce composé se transformant ensuite suivant l'équation :



AURISICCHIO (110), portant à l'ébullition sous réfrigérant à reflux une suspension à 20 % d'iodoforme dans l'eau avec un excès de sulfite neutre de sodium, isole le mono-iodométhane sulfonate de sodium. Il observe au cours de l'opération la formation de gouttelettes huileuses venant se condenser dans le réfrigérant ; il les isole. Après lavage à l'eau, il en détermine la densité et, par dosage opacimétrique aux rayons X, la teneur en iode, ce qui lui permet de conclure qu'il s'agit d'iodure de méthylène.

Au cours d'essais préliminaires, nous avons constaté, en faisant bouillir sous réfrigérant à reflux une suspension d'iodoforme dans une solution aqueuse de sulfite neutre de sodium comme l'indique AURISICCHIO, qu'il se forme bien du monoiodométhane sulfonate de sodium. Finalement, le mélange réactionnel est devenu acide et il contient des iodures et des sulfates. Nous avons également noté la formation intermédiaire de gouttelettes huileuses venant se condenser dans le réfrigérant. Par entraînement à la vapeur d'eau, nous avons pu isoler ce composé (1 g seulement lavé à l'eau et séché sur chlorure de calcium à partir de 9 g d'iodoforme). Nous avons vérifié d'identité du point d'ébullition du produit obtenu (79-81° sous 25 mm Hg) avec celui d'un iodure de méthylène pur.

La réduction de l'iodoforme en iodure de méthylène n'est pas inattendue car elle s'observe dans l'action de réducteurs autres que le sulfite de sodium.

C'est ainsi que KLINGER (111) puis AUGER (112) ont constaté la formation, avec un rendement de 90 %, d'io-

(110) AURISICCHIO G. — *L'industria chimica*, 1932, 714-716.

(111) KLINGER H. — Cité in n° 108.

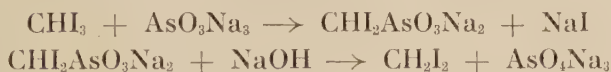
(112) AUGER V. — *Bull. Soc. Chim.*, 1900, **23**, 577-578.

dure de méthylène par action à 100° sur l'iodoforme d'une solution d'acide arsénieux dans la soude dont la quantité doit être suffisante pour former le sel AsO_3Na_3 . AUGER (108) a donné un procédé pratique de préparation de l'iodure de méthylène par action d'un fort excès d'arsénite trisodique sur l'iodoforme :



GUTMANN (113) retrouve la même action de l'iodoforme sur l'arsénite de sodium et indique que l'antimonite est oxydé de la même façon en antimoniate, le stannite en stannate, les sulfures étant oxydés avec précipitation de soufre. AUGER (112) observe par contre que les phosphites et les hypophosphites alcalins, cependant réducteurs plus énergiques que les arsénites, se montrent, ainsi que les hydrosulfites, sans action sur l'iodoforme.

Ayant précédemment constaté (114) que le tétraiodocadylate de sodium et le diiodométhylarsinate de sodium étaient scindés à l'ébullition par les alcalis aqueux en donnant de l'iodure de méthylène, AUGER (108) interprète le passage de l'iodoforme à l'iodure de méthylène par la suite de réactions :

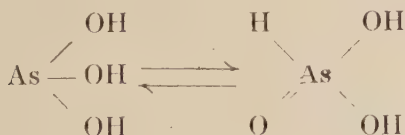


Selon SCHMIDT (115) l'acide arsénieux agirait sur les OH

halogénures d'alcoyle non sous forme symétrique $\text{As}-\text{OH}$
OH

mais sous forme dissymétrique $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{As} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$, fixant par

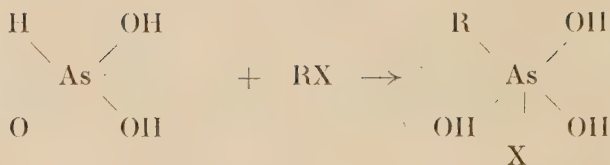
addition une molécule de composé halogéné :



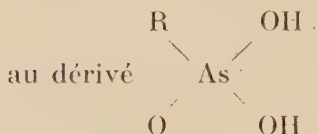
(113) GUTMANN A. — *Ber.*, 1919, **52**, 212-216.

(114) AUGER V. — *C.R.*, 1907, **145**, 808-811.

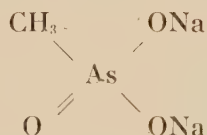
(115) SCHMIDT H. — *Ann.*, 1920, **421**, 159-174.



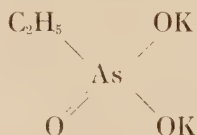
Ce produit intermédiaire perdant aussitôt HX conduit



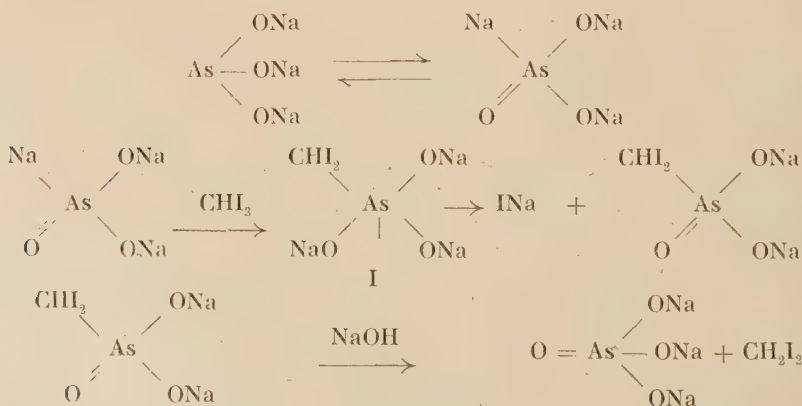
Ainsi l'iodure de méthyle ($\text{R} = \text{CH}_3$), agissant sur l'arsénite de sodium, conduit au méthylarsinate (115, 116)



L'iodure d'éthyle ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) réagit sur l'arsénite de potassium avec production d'éthylarsinate de potassium (117)



De même l'iodoforme ($\text{R} = \text{CHI}_3$) se transformerait par action de l'arsénite de sodium en diiodométhylarsinate de sodium que la soude scinde en iodure de méthylène et arséniate de sodium (108) :



(116) KLINGER H. et KREUTZ A. — *Ann.*, 1888, **249**, 147-155.

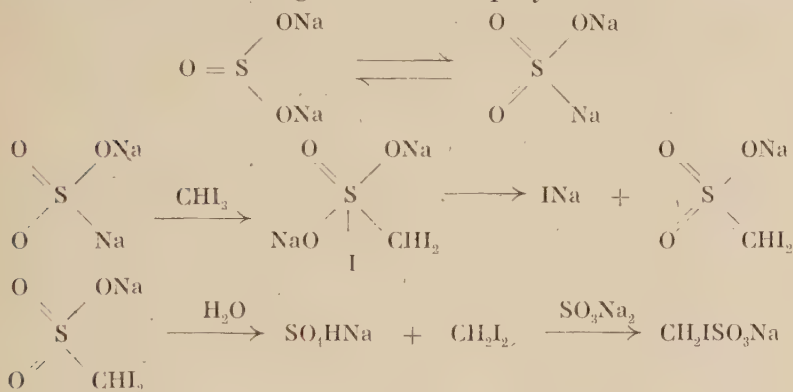
(117) VALEUR A. et DELABY R. — *Bull. Soc. Chim.*, 1920, **17**, 366.

Cinétique de la réaction : iodoforme-sulfite neutre de sodium.

AURISICCHIO (110), transposant les indications fournies par AUGER, admet la formation d'un composé intermédiaire, le diiodométhane sulfonate de sodium et formule ainsi la suite des réactions :



Si l'on admet avec SCHAEFER (4) et KAUFMANN (118) la fixation intermédiaire d'une molécule d'hydrocarbure halogéné sur le sulfite de sodium, on peut écrire, en utilisant un schéma analogue à celui employé ci-dessus :



Pour l'étude de la cinétique, nous avons utilisé :

Iodoforme.....	5 g (12,7 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	5 g (au dosage 37,5 m. mol.)
Solvant.....	100 ml

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Iodures</i> (m. mol.)
30	1,4	1,3	2	2,7
60	6,3	2,3	3,8	6,8
90	11	3,5	5	9,5
120	14,2	5	9	13,3
150	18	6	10,5	17,7
210	23,5	9,8	12	21,5
270	29	11,5	14,2	27,3
330	34,8	7	17	30,8

(118) KAUFMANN H. — *Die Valenzlehre*, Stuttgart, 1911, 173.
in n° 8.

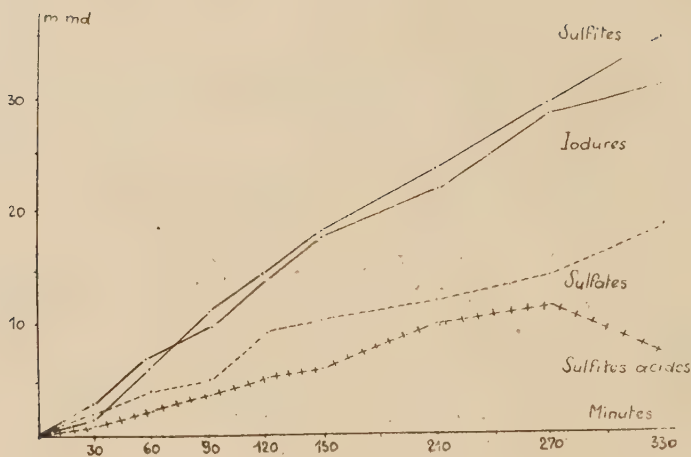


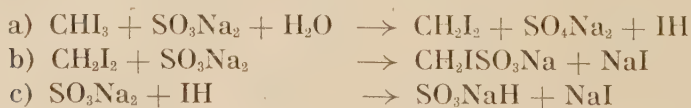
FIG. 5.

A l'examen de ces courbes, on voit que la disparition de deux molécules de sulfite neutre s'accompagne de l'apparition de deux molécules d'iodure et d'une molécule de sulfate de sodium, cependant qu'une troisième molécule de sulfite neutre est transformée en sulfite acide de sodium.

Dans les conditions opératoires choisies, la réaction globale du sulfite neutre de sodium sur l'iodoforme peut s'écrire ainsi (119) :



Nous pensons que les termes intermédiaires sont les suivants :



Dans un premier temps a) il y aurait réduction de l'iodoforme en iodure de méthylène qui dans un deuxième temps b) se sulfonerait, l'acide iodhydrique formé dans le premier temps transformant évidemment une quantité équivalente de sulfite neutre de sodium en sulfite acide c).

(119) LEULIER A. et NOUVEL G. — *Bull. Soc. Chim.* 1947, **14**, 699-700.

Commentaires.

La formation d'iodure de méthylène est indéniable, mais l'existence du sulfate acide de sodium envisagée par AURISICCHIO paraît peu vraisemblable en présence d'un excès de sulfite neutre.

Il est surtout difficile d'admettre que l'iodure de méthylène provient de l'hydrolyse du diiodométhane sulfonate de sodium considéré comme terme intermédiaire. Ce composé (diméthiodal sodique, Ténébryl n. d.) est très stable et se prépare par action de l'iode en milieu sodique sur le dérivé monoiodé.

Nous avons vérifié la stabilité du ténébryl en solution aqueuse. Une ébullition de 30 minutes n'amène aucune décomposition ; il ne se forme ni iodure, ni sulfate.

Par contre, en faisant bouillir ce dérivé diiodé avec une solution aqueuse de sulfite, on aboutit au dérivé monoiodé.

Diméthiodal sodique...	5	g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	3,75	g (au dosage 27,8 m. mol.)
Solvant	100	ml

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Iodures</i> (m. mol.)
5	9	8,75	12	9,50
15	11	11,50	14	11,50
30	12,75	12	14,50	13
60	13	12,25	15,50	14

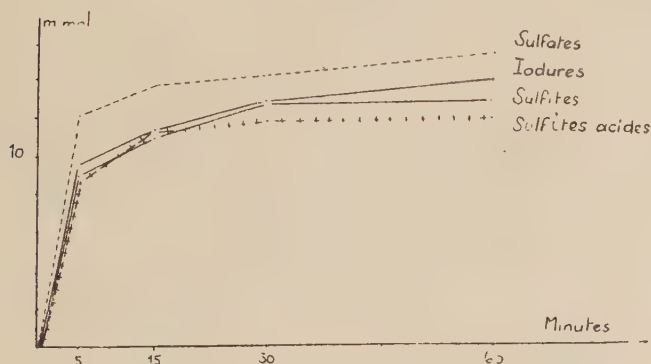
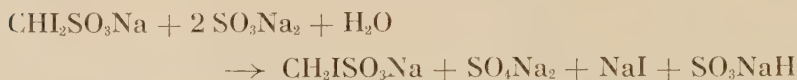
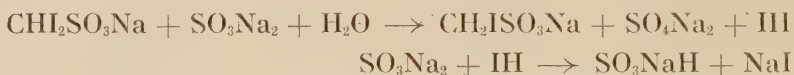


FIG. 6.

Lorsqu'il disparaît une molécule de sulfite, il apparaît une molécule de sulfate et une molécule d'iodure, cependant qu'une molécule de sulfite neutre passe à l'état de sulfite acide :



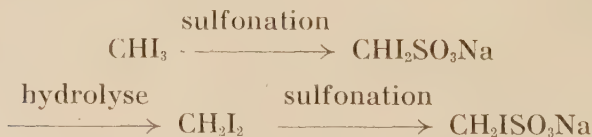
Mais il ne se fait pas d'iodure de méthylène ; il y a passage direct du dérivé sulfoné diodé au dérivé monoiodé et nous pouvons décomposer ainsi la réaction précédente :



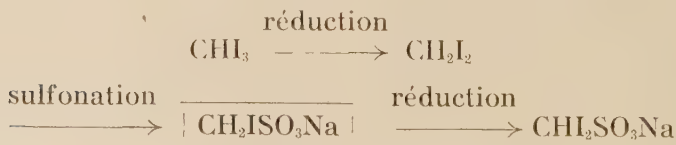
Le diiodométhane sulfonate de sodium ne peut donc pas être considéré comme un terme intermédiaire dans la réaction du sulfite neutre de sodium sur l'iodoforme.

Une autre preuve peut être trouvée dans la comparaison des vitesses de réaction. L'action du sulfite neutre de sodium sur le diméthiodal sodique comme sur l'iodure de méthylène conduit au monoiodométhane sulfonate de sodium ; mais la réaction est beaucoup plus rapide dans le premier cas que dans le second. Dans le premier cas, il s'agit d'une simple réduction du diméthiodal en méthiodal sodique, sans formation intermédiaire d'iodure de méthylène ; dans le second cas, il s'agit d'une sulfonation de l'iodure de méthylène en méthiodal sodique.

Nous pouvons donc considérer comme inexact le schéma proposé par AURISICCHIO :



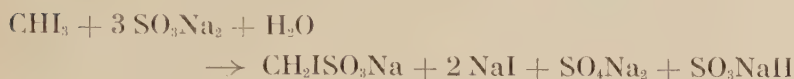
Il nous paraît plus exact d'écrire :



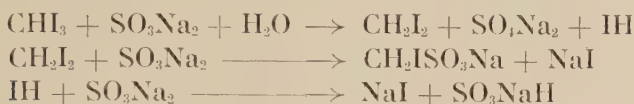
Ordre de la réaction sulfite de sodium-iodoforme :

Une telle détermination n'aurait de sens qu'en milieu homogène. Mais cette condition est difficile à réaliser en raison des solubilités par trop différentes de l'iodoforme et du sulfite neutre de sodium. Cette étude sera faite à propos du bromoforme.

Remarquons simplement que la réaction globale :



doit être du deuxième ordre parce que c'est une suite de réactions du second ordre :



Remarques.

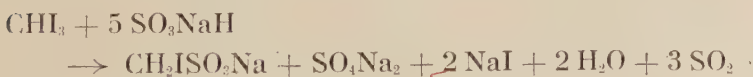
1° La formation transitoire d'acide iodhydrique expliquerait pourquoi il se produit un dégagement de gaz sulfureux lorsque le sulfite neutre est en quantité insuffisante au départ (une ou deux molécules pour une molécule d'iodoforme) ou lorsque les prélèvements pour analyse ont appauvri la solution en sulfite neutre, l'iodoforme insoluble n'étant pas touché. Tout le sulfite étant sous forme de sulfite acide, il se produit alors la réaction :



Sur le graphique, ce dégagement de gaz sulfureux se traduit par un décalage de la courbe des sulfites disparus et par une chute de la courbe des sulfites acides.

2° Le sulfite acide de sodium réagit aussi sur l'iodoforme. Ceci complique encore la cinétique de la réaction iodoforme-sulfite neutre, mais explique pourquoi cette réaction se poursuit même quand tout le sulfite neutre est passé à l'état de sulfite acide.

Nous avons vérifié que l'on obtient toujours du mono-iodométhane sulfonate de sodium par action du sulfite acide sur l'iodoforme :



Le rendement en méthiodal sodique n'est nettement moins bon qu'avec le sulfite neutre de sodium : en partant de 10 g d'iodoforme, nous n'avons obtenu que 3,10 g de dérivé sulfoné, soit un rendement de 42,6 % en produit brut. L'opération est par ailleurs très longue (18 heures d'ébullition) et nécessite un fort excès de bisulfite.

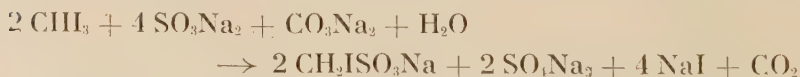
3° L'addition d'alcool au mélange réactionnel apporte une amélioration sensible.

Nous avons fait réagir à l'ébullition sous réfrigérant à reflux d'une part 5 g d'iodoforme et 5 g de sulfite neutre de sodium dans 25 ml d'eau distillée, d'autre part les mêmes quantités de réactifs dans un mélange de 20 ml d'eau et 5 ml d'alcool à 95°. Dans le premier cas, l'ébullition est irrégulière, coupée de soubresauts violents ; l'iodoforme, entraîné par la vapeur d'eau, encrasse le réfrigérant. Il faut chauffer 8 heures pour obtenir la disparition totale de l'iodoforme (AURISICCHIO estime qu'en 5 heures d'ébullition la quasi totalité de l'iodoforme a réagi). Dans le second cas, l'ébullition est régulière, le réfrigérant ne s'encrasse pas, l'opération est complète en 4 heures, peut-être simplement parce qu'une quantité plus grande d'iodoforme se trouve solubilisée.

En présence d'alcool, le rendement en méthiodal sodique (par rapport à l'iodoforme) atteint 75,5 % ; sans alcool, il ne dépasse pas 65,6 %.

Pour toutes ces raisons, les opérations ultérieures ont toujours été conduites en présence d'alcool.

4° L'addition de carbonate neutre de sodium au mélange réactionnel permet de diminuer la concentration en sulfite et le dégagement de gaz carbonique assure une ébullition régulière :



Isolement du dérivé sulfoné.

Pour extraire le monoiodométhane sulfonate de sodium du mélange réactionnel, AURISICCHIO (110) commence par en chasser l'iode ionisé, par passage d'un courant de chlore. Il élimine l'excès de chlore, à l'ébullition, au moyen d'un courant d'anhydride carbonique, concentre la liqueur et précipite le chlorure de sodium par addition d'alcool. Après filtration, la solution est évaporée à siccité, ce qui

fournit le monoiodométhane sulfonate de sodium quasi pur. Par recristallisation dans l'alcool à 90°, on obtient le produit très pur.

Nous avons préféré mettre à profit les grandes différences de solubilité, dans l'alcool à 95°, du sulfite et du sulfate neutre de sodium, du dérivé sulfoné et de l'iodure de sodium.

Le mélange réactionnel est neutralisé au moyen de carbonate neutre de sodium, puis évaporé à sec au bain-marie bouillant; le résidu est séché à l'étuve à 100°. La poudre obtenue est épuisée pendant 3 heures au kumagawa avec une quantité d'alcool légèrement supérieure à celle nécessaire pour dissoudre l'iodure de sodium formé dans la réaction. Le dérivé sulfoné, entraîné avec l'iodure de sodium, cristallise seul par refroidissement. Il est séparé par filtration, lavé à l'alcool froid et séché à l'air libre. Pour l'avoir absolument pur, il est nécessaire de procéder à une recristallisation soit dans l'eau, soit dans l'alcool.

Exemple de préparation de méthiodal sodique.

Nous avons fait bouillir pendant 5 heures sous réfrigérant à reflux le mélange suivant :

Iodoforme	79 g
Sulfite neutre de sodium.....	56 g
Carbonate neutre de sodium cristallisé..	24 g
Eau	400 g
Alcool à 95°	80 ml

Le résidu d'évaporation à sec (140 g) fut épuisé au kumagawa avec 200 ml d'alcool à 95° (quantité suffisante pour maintenir en solution les 55,5 g d'iodure de sodium pouvant se faire dans la réaction).

Après refroidissement de l'alcool, on sépare par filtration 38 g de dérivé sulfoné brut (rendement 76 %), contenant encore 5 % d'iodure de sodium. Après deux recristallisations dans l'alcool à 95°, on obtient 20 g de paillettes blanches, soyeuses, sans iodure (rendement 40 %).

Humidité	7,20 %
calculé pour $\text{CH}_2\text{ISO}_3\text{Na}, \text{H}_2\text{O}$	6,87 %

Examen du produit anhydre (P.M. = 244) :

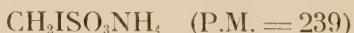
	<i>trouvé %</i>	<i>calculé %</i>
carbone	5,1	4,9
iode	50,9	52,05
soufre	14,3	13,12
sodium	9,26	9,42

Solubilités à 20° ↗ Eau : 80 %
 ↘ Alcool à 97° : 2,5 %

Préparation du monoiodométhane sulfonate d'ammonium.

Nous avons suivi exactement le même mode opératoire que pour le dérivé sodé en remplaçant simplement le sulfite de sodium par un sulfite d'ammonium récemment préparé.

Nous avons fait bouillir pendant 8 heures sous réfrigérant à reflux 50 g d'iodoforme avec une solution de 65 g de sulfite d'ammonium dans un mélange de 50 g d'alcool à 95° et 250 g d'eau. Après neutralisation au carbonate d'ammonium, on évapore la solution à sec. On obtient ainsi 115 g d'une masse pâteuse qui est traitée trois fois avec 100 ml d'alcool à 95° bouillant. Après refroidissement, il précipite de l'alcool 23 g de cristaux soyeux contenant 15 % d'iodure d'ammonium. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient 12 g de produit pur, sans iodure, anhydre (rendement 40 %).



P. F. (bloc MAQUENNE) : 242-243°.

Analyse du produit :

	<i>trouvé %</i>	<i>calculé %</i>
carbone	5,2	5,02
iode	52,8	53,1
azote	5,77	5,85
soufre	13,05	13,38

Solubilités à 20° ↗ Eau : 80 %
 ↘ Alcool à 97° : 0,5 %

Préparation du monoiodométhane sulfonate de baryum.

Nous avons traité 4 g du sel d'ammonium en solution dans 10 ml d'eau par 1,50 g de baryte. L'ammoniac est chassé par ébullition durant quelques minutes et l'excès de baryte éliminé par filtration. Après évaporation à sec, on obtient 4,70 g de mono-iodométhane sulfonate de baryum.

Ce produit fut recristallisé dans l'eau et séché.

Examen du produit anhydre $(\text{CH}_2\text{ISO}_3)_2\text{Ba}$

(P.M. = 579) :

	<i>trouvé %</i>	<i>calculé %</i>
carbone	4,3	4,14
iode	43	43,84
soufre	12,1	11,05
baryum	23,77	23,66

Solubilités à 20° ↗ Eau : 35 %
 ↘ Alcool à 97° : 3,50 %

Préparation du monoiodométhane sulfonate de strontium.

Le sel de strontium fut préparé de la même façon que le sel de baryum par action de 1,50 g de strontiane sur 4 g du sel d'ammonium en solution dans 10 ml d'eau distillée. Nous avons obtenu ainsi 4,40 g d'un produit qui jaunit par mise en liberté d'iode et que nous n'avons pas pu obtenir à l'état pur.

Action des sulfites neutres alcalins sur le bromoforme.

Pour étudier la cinétique de la réaction sulfite neutre de sodium-bromoforme, nous avons opéré de la même façon qu'avec l'iodoforme.

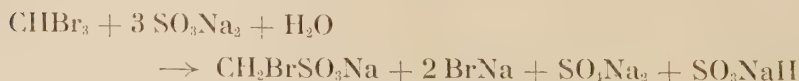
Bromoforme.....	3,42 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	5 g (au dosage 39 m. mol.)
Solvant	100 ml

Nous avons obtenu les résultats suivants :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Bromures</i> (m. mol.)
15	1,25	1,6		2,5
30	4,75	3,4	2,7	5
60	9	5,4	5,5	9,5
90	12,75	7,4	7	13,5
120	14,60	8,4	8,8	15,2
180	13,50	9,8	9,5	17,2
240	12	10,4	10,5	19,2
300	9,5	11,5	11,5	21,2

A partir de la deuxième heure, nous assistons à une chute de la courbe des sulfites, chute que nous avons observée avec d'autres dérivés bromés et que nous n'avons pu expliquer.

Nous pouvons cependant dire que la réaction a la même allure que dans le cas de l'iodoforme. La disparition de deux molécules de sulfite s'accompagne de l'apparition de deux molécules de bromure et d'une molécule de sulfate de sodium, cependant qu'une troisième molécule de sulfite neutre est transformée en sulfite acide de sodium :



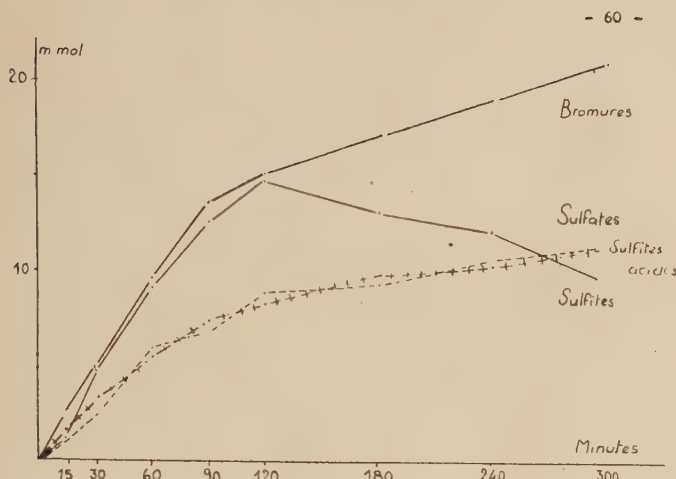


FIG. 7.

Nous avons constaté, comme avec l'iodoforme, que si l'on diminue la proportion de sulfite neutre de sodium, il y a production de gaz sulfureux.

Ordre de la réaction.

Nous avons cherché à réaliser un milieu homogène en utilisant une solution hydroalcoolique de titre convenable. Nous avons pour cela déterminé approximativement la solubilité à la température d'ébullition du bromoforme et du sulfite de sodium dans des solutions alcooliques de titres divers.

1° Solubilité du bromoforme et du sulfite.

On sature, soit de bromoforme, soit de sulfite, par ébullition d'un quart d'heure, sous réfrigérant à reflux, une solution hydroalcoolique de titre donné.

Le bromoforme est dosé (prise d'essai 10 ml de solution) par hydrolyse (ébullition de 15 minutes avec 5 ml de potasse N) et titrage de l'excès de potasse par l'acide sulfurique N. Le sulfite est évalué par dosage iodométrique.

Les courbes suivantes donnent les solubilités en millimolécules-grammes du bromoforme et du sulfite de sodium dans 100 ml d'une solution hydroalcoolique à titre variable.

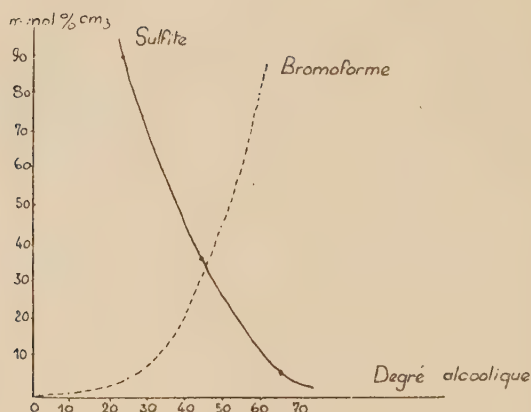


FIG. 8.

Pour nos déterminations, nous avons utilisé un alcool à 25° permettant d'employer des quantités de sulfite neutre de sodium allant jusqu'à 90 m. mol. (11,34 g) avec 5 m. mol. (1,25 g) de bromoforme pour 100 ml de liqueur.

2° Mesure abrégée de l'ordre de la réaction.

La réaction sulfite-bromoforme a été effectuée soit dans les proportions de 4 mol. de sulfite pour 1 mol. de bromoforme, soit 3 mol. de sulfite pour 1 mol. de bromoforme.

La quantité de bromoforme utilisée fut dans tous les cas de 1 g (3,95 m. mol.), pour 2 de sulfite (15,8 m. mol.) dans le premier cas, 1,5 g (11,85 m. mol.) dans le second.

Pour trouver l'ordre de la réaction, nous avons déterminé le temps au bout duquel la réaction est effectuée au 1/3 et ceci pour deux concentrations initiales différentes, les conditions expérimentales étant par ailleurs identiques.

Premier cas :

Dilution D ₁		Dilution D ₂	
1 g	bromoforme	1 g	bromoforme
2 g	sulfite	2 g	sulfite
100 ml	alcool 25°	200 ml	alcool 25°

Deuxième cas :

Dilution D' ₁		Dilution D' ₂	
1 g	bromoforme	1 g	bromoforme
1,5 g	sulfite	1,5 g	sulfite
100 ml	alcool 25°	200 ml	alcool 25°

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Temps en minutes	Bromure total apparu (en m. mol. g.)			
	1 mol. bromoforme/4 mol. sulfite		1 mol. bromoforme/3 mol. sulfite	
	Dilut. D_1	Dilut. D_2	Dilut. D'_1	Dilut. D'_2
15	2,37	1,37	2,25	1,37
30	3,25	2,12	2,50	1,62
45	3,87	2,87	3	1,87
60	4,50	3	3	2,37
90	5,12	3,50	3,62	2,75
120	5,25	4	3,87	3
180	5,75	4,25	4,25	3,25
240	5,82	4,25	4,75	3,25

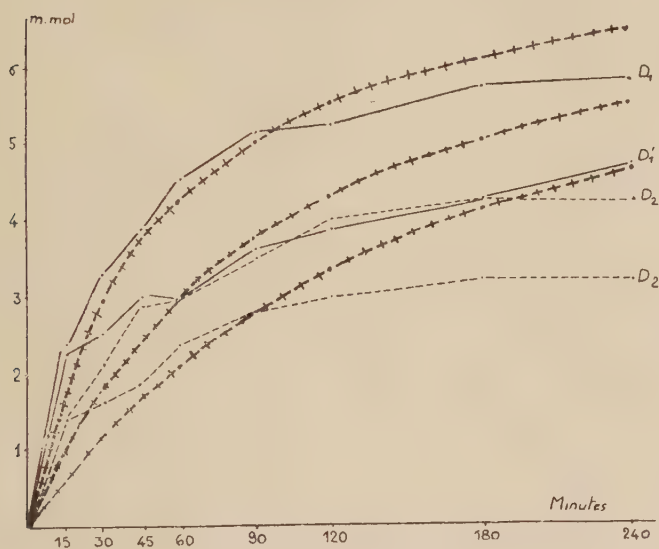


FIG. 9.

Si l'on tient pour exacte l'équation globale résumant l'action du sulfite de sodium sur le bromoforme, on voit qu'à partir d'une molécule de bromoforme on peut obtenir 2 molécules de bromure de sodium ; avec 3,95 m. mol. de bromoforme, on peut donc obtenir 7,9 m. mol. de bromure, soit A.

Nous repérons sur le graphique le temps t_1 au bout duquel il est apparu $A/3 = 2,6$ m. mol. de bromure pour la dilution D_1 et le temps t_2 correspondant pour la dilution D_2 .

La constante de vitesse K variant peu avec la concentration, les temps t_1 et t_2 sont égaux si la réaction est du premier ordre ; t_1 est différent de t_2 si elle est d'ordre supérieur, et l'on a, son ordre étant n :

$$t_1 D_1^{n-1} = t_2 D_2^{n-1} \text{ ou } \frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{n-1}$$

$$\log \frac{t_1}{t_2} = (n-1) \log \frac{D_2}{D_1} \text{ et } n = 1 + \frac{\log t_1/t_2}{\log D_2/D_1}$$

Dans les essais effectués, $D_2 = \frac{D_1}{2}$

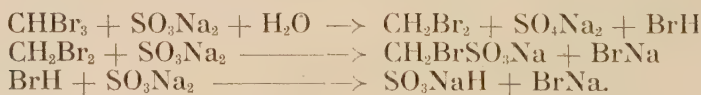
Premier cas : $t_1 = 19$ minutes
 $t_2 = 40$ minutes

$$\text{d'où } n = 1 + \frac{\log 19/40}{\log 1/2} = 2,07$$

Deuxième cas : $t_1 = 33$ minutes
 $t_2 = 70$ minutes

$$\text{d'où } n = 1 + \frac{\log 33/70}{\log 1/2} = 2,08$$

La réaction est donc bimoléculaire. Comme on l'a vu pour l'iodoforme, c'est une suite de réactions du second ordre :



Constante de vitesse.

A étant le nombre de m. mol. de bromure de sodium pouvant se former dans la réaction, x le nombre de celles qui se sont formées au temps t , l'équation caractéristique de la réaction peut s'écrire :

$$\frac{x}{A-x} = Akt$$

où, en posant $Ak = K$,

$$\frac{x}{A-x} = Kt, \text{ d'où } K = \frac{1}{t} \frac{x}{A-x}$$

On sait que $\Lambda = 7,90$; les valeurs de x figurent dans le tableau de la page 61.

On en déduit les valeurs de K :

<i>Temps</i> <i>t</i>	K_1 (Dilut. D_1)	K_2 (Dilut. D_2)	K'_1 (Dilut. D'_1)	K'_2 (Dilut. D'_2)
15	0,0286	0,0140	0,0265	0,0139
30	0,0233	0,0122	0,0154	0,0090
45	0,0213	0,0127	0,0136	0,0068
60	0,0220	0,0102	0,0102	0,0071
90	0,0205	0,0088	0,0094	0,0059
120	0,0165	0,0085	0,0080	0,0051
180	0,0148	0,0064	0,0065	0,0040
240	0,0117	0,0048	0,0063	0,0030

On remarque que K , loin d'avoir une valeur constante, varie largement du début à la fin des expériences. Pareille constatation avait déjà été faite par BAGGESGAARD-RASMUSSEN et SVEN WERNER (8) étudiant la cinétique de réactions cependant beaucoup plus simples et considérées comme typiquement bimolaires. Faisant agir le sulfite neutre de sodium sur l'iodure de méthyle ou l'iodure d'éthyle en milieu hydroalcoolique, ces auteurs relèvent de grandes irrégularités dans les valeurs de K , calculée comme constante d'un processus bimolaire ordinaire.

Ils expliquent la marche anormale des réactions en admettant que dans les solutions aqueuses de sulfite neutre de sodium s'établit un état d'équilibre entre les deux formes tautomères de sulfite, la forme dissymétrique seule subissant l'alcoylation, l'atome de sodium lié à l'atome de soufre étant remplacé par le groupement alcoyle.

Nous pensons que si K n'est pas constant cela tient à ce que la réaction sulfite neutre de sodium-bromoforme n'est pas du type bimolaire simple mais est en réalité une suite de réactions possédant chacune sa constante k propre :

Tautomérisation du sulfite de sodium :



Réduction du bromoforme :



Sulfonation du bromure de méthylène :



Formation de sulfite acide :



sans parler de la réaction, très lente il est vrai, que nous avons pu constater entre le bromoforme et le sulfite acide de sodium.

Ne sachant comment établir l'équation caractéristique de cette réaction bimolaire complexe, tenant compte des constantes k des réactions intermédiaires, nous avons simplement construit les courbes que l'on obtiendrait en supposant la réaction bromoforme-sulfite d'un type bimolaire simple et en prenant pour valeur de la constante K la moyenne des valeurs trouvées expérimentalement :

$$K_1 = 0,0198$$

$$K_2 = 0,0097$$

$$K'_1 = 0,0100$$

$$K'_2 = 0,0060$$

Les valeurs calculées de x sont données dans le tableau suivant :

Temps en minutes	Bromure total apparu (en m. mol. g.)			
	1 mol. bromoforme/4 mol. sulfite		1 mol. bromoforme/3 mol. sulfite	
	Dilut. D_1	Dilut. D_2	Dilut. D'_1	Dilut. D'_2
15	1,80	1,10	1,03	0,65
30	2,94	1,78	1,82	1,20
45	3,72	2,40	2,45	1,68
60	4,27	2,90	2,96	2,10
90	5,06	3,68	3,74	2,76
120	5,55	4,25	4,30	3,32
180	6,15	5	5,07	4,08
240	6,52	5,55	5,57	4,66

Sur les graphiques précédents, ont été portées les courbes réellement obtenues et les courbes ainsi reconstituées (courbes +++).

Préparation de monobromométhane sulfonate de sodium.

Nous avons porté à l'ébullition :

Bromoforme	80 g
Sulfite de sodium.....	120 g
Eau	500 g
Alcool à 95°	50 ml

Il est nécessaire de maintenir l'ébullition pendant 30 heures pour aboutir à une réaction apparemment complète.

Après neutralisation au carbonate de sodium et évaporation à sec de la solution, le résidu pesait 200 g. Nous comptions opérer comme pour l'iodoforme et nous espérons une différence suffisante de solubilité dans l'alcool entre le bromure de sodium et le dérivé sulfoné. En fait, l'épuisement à l'alcool bouillant des 200 g de résidu nous fournit après refroidissement 120 g de cristaux contenant encore 40 % de bromure de sodium.

Par recristallisations successives dans l'alcool, on réussit bien à abaisser le taux de bromure aux environs de 10 % mais au prix de pertes importantes en dérivé sulfoné.

Finalement nous avons fait passer un courant de chlore dans la solution des 120 g de sulfoné impur dans 200 ml d'eau, pour déplacer le brome du bromure de sodium. La majeure partie du brome, rassemblée au fond du ballon, est éliminée par décantation. On chasse par un courant d'air le reste du brome et l'excès de chlore. La solution est enfin évaporée à sec ; le résidu pèse 80 g. Ce résidu est épuisé au kumagawa par l'alcool absolu dans lequel le chlorure de sodium est pratiquement insoluble. On obtient ainsi, cristallisant dans l'alcool, 40 g de paillettes blanches, contenant encore 2 % d'halogénure sodique. Après une nouvelle recristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient le monobromométhane sulfonate de sodium pur.

Perte à 100° : 4 %.

Examen du produit anhydre $\text{CH}_2\text{BrSO}_3\text{Na}$ (P.M. = 197).

	<i>Trouvé %</i>	<i>Calculé %</i>
Brome	36,6	40,6
Soufre	16,3	16,21
Sodium	11,53	11,67

Solubilités à 20° ↗ Eau : 91 %
 ↘ Alcool à 97° : 1,5 %.

*Préparation
de monobromométhane sulfonate d'ammonium.*

Une ébullition de 25 heures sous réfrigérant à reflux de :

Bromoforme	50 g
Sulfite d'ammonium	92 g
Eau	300 ml
Alcool à 95°	30 ml

a été tout juste suffisante pour faire disparaître tout le bromoforme. Après neutralisation au carbonate d'ammonium, la solution est évaporée à sec au bain-marie bouillant. On obtient ainsi 156 g d'une masse pâteuse qui est épuisée à plusieurs reprises par l'alcool absolu bouillant. Par cristallisation fractionnée des solutions alcooliques, on obtient :

32 g de cristaux contenant 48 % de bromure d'ammonium, puis 13 g de cristaux contenant 74 % de bromure d'ammonium, et 15 g de cristaux après évaporation de l'alcool.

Ces cristaux contenaient en outre des quantités importantes de sulfate d'ammonium.

Les recristallisations dans l'alcool n'ont pas permis d'obtenir le dérivé sulfoné pur. Les 60 g de cristaux impurs, dissous dans 150 ml d'eau, furent soumis à un courant de chlore et la solution évaporée au bain-marie. La masse pâteuse obtenue fut épuisée à l'alcool. Par cristallisation fractionnée, on put obtenir 42 g de cristaux contenant encore 46 % de chlorure d'ammonium. Après quatre recristallisations dans l'alcool à 95°, il ne restait plus que 11 g de cristaux légèrement jaunes et renfermant encore 6 % de chlorure d'ammonium.

Ces 11 g de cristaux furent dissous dans 15 ml d'alcool à 30°. L'addition de 100 ml d'acétone permit de précipiter 4 g de fines aiguilles blanches, sans chlorure, anhydres.

P. F. (bloc MAQUENNE) : 182°.

Examen du produit obtenu $\text{CH}_2\text{BrSO}_3\text{NH}_4$ (P.M. = 192).

	<i>Trouvé %</i>	<i>Calculé %</i>
Brome	42	41,66
Soufre	17,4	16,6
Azote	7,5	7,3

Solubilités à 20° ↗ Eau : 79 %
 ↘ Alcool à 97° : 4,6 %.

Action du sulfite neutre de sodium sur le chloroforme.

STRECKER (47) chauffant pendant 24 heures à 180° , *en tube scellé*, du chloroforme en présence de sulfite neutre de sodium, note la formation de chlorure de méthyle et sans doute des acides méthylsulfonique, chlorométhane sulfonique et dichlorométhane sulfonique, à côté d'acide méthionique.

Dans les conditions opératoires que nous avons choisies, nous n'avons pu noter la moindre action du sulfite neutre de sodium sur le chloroforme.

Action du sulfite neutre de sodium sur les dérivés mixtes trihalogénés du méthane.

Nous avons préparé du monoiododichlorométhane et du diiodomono-chlorométhane en suivant la technique donnée par AUGER (120).

Nous avons chauffé au bain de sable pendant une demi-heure, sous 100 mm Hg de pression, un mélange de 220 g d'iodoforme et 140 g de chlorure mercurique. Nous avons pu distiller 130 g d'un liquide se colorant rapidement en brun par libération d'iode. Par distillation fractionnée sous 30 mm Hg de pression, nous avons obtenu 59 g d'un produit passant entre 40 et 55° et 20 g d'un produit passant entre 90 et 105° , avec décomposition. Selon AUGER, les points d'ébullition sous 30 mm de pression des produits purs sont les suivants :

40° pour CHICl_2

88° pour CHI_2Cl .

Pour étudier l'action du sulfite de sodium sur ces dérivés trihalogénés mixtes, nous avons suivi le mode opératoire décrit au chapitre « Protocole des essais ».

Action du sulfite de sodium sur le monoiododichlorométhane.

Nous avons utilisé les proportions suivantes :

Monoiododichlorométhane..	2,84 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	5,60 g (au dosage 41,5 m. mol.)
Solvant	100 ml

(120) AUGER V. — *C.R.*, 1908, **146**, 1037-1039.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps (minutes)	Sulfites totaux disparus (m. mol.)	Sulfites acides (m. mol.)	Sulfates (m. mol.)	Iodures (m. mol.)
5	1	1	0,7	2
15	3,50	3,25	3,2	4
30	7,25	6,75	6	7,5
45	9,25	7,75	6,5	10
60	9	8,25	7,5	10,5
90	8,50	8,25	7,5	11

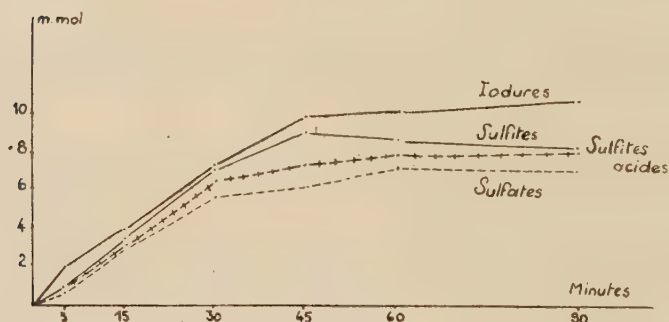


FIG. 10.

Quand une molécule de sulfite neutre disparaît, oxydée en sulfate, une seconde molécule est transformée en sulfite acide. La réaction peut se schématiser ainsi :



Nous avons essayé d'isoler le chlorure de méthylène formé dans cette réaction, puisque nous avons constaté précédemment que le sulfite est sans action sur lui. En partant de 56 g de monoiododichlorométhane sur lesquels nous avons fait agir 75 g de sulfite neutre de sodium, nous n'avons cependant pu obtenir que 4 g (après lavage et purification) d'un liquide ayant le point d'ébullition (40°) du chlorure de méthylène.

Action du sulfite de sodium sur le diiodomonochlorométhane.

En utilisant les quantités suivantes de réactifs :

Diiodomonochlorométhane..	4,08 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	5,60 g (au dosage 42 m. mol.)
Solvant	100 ml

nous avons obtenu les résultats suivants :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Iodures</i> (m. mol.)
5	2,75	1,75	0,80	3
15	9,50	5,75	4,25	12
30	18,50	10,50	8,70	20
45	20	11	12,50	22
60	20,75	11,50	13	26,50
90	21	11	13,50	27

Quand apparaissent deux molécules d'iodure, il disparaît deux molécules de sulfite, dont une est oxydée en sulfate, cependant qu'une troisième molécule de sulfite neutre est transformée en sulfite acide.

Par analogie avec l'iodoforme, nous pouvons écrire la suite des réactions :

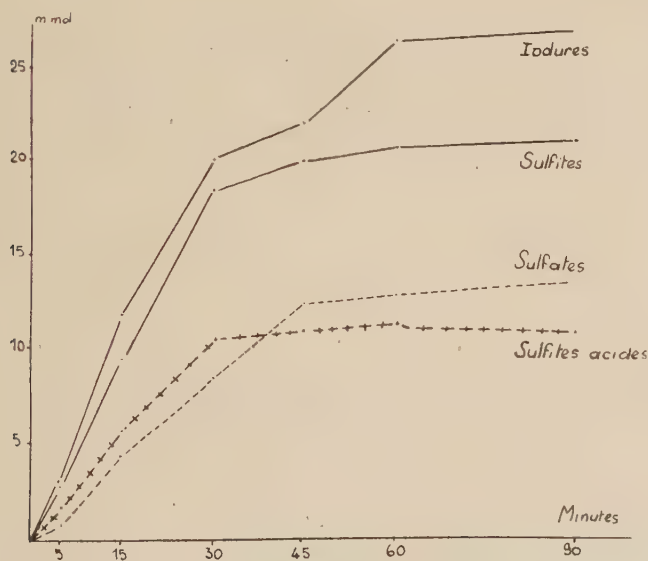
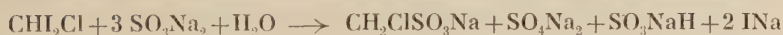
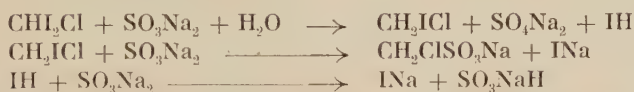


FIG. 11.

Nous retrouvons ici l'allure des courbes obtenues avec l'iodoforme.

Nous avons tenté d'isoler le monochlorométhane sulfonate de sodium dont nous prévoyions la formation dans l'action du sulfite neutre de sodium sur le diiodomonochlorométhane.

Nous avons donc fait agir 22 g de sulfite neutre de sodium sur 15,30 g de diiodomonochlorométhane en solution hydro-alcoolique. Après neutralisation au carbonate de sodium, les solutions ont été concentrées au bain-marie bouillant et soumises à la cristallisation fractionnée. Nous avons ainsi recueilli 14 g de cristaux s'effleurissant à l'air. Ce produit, desséché à l'étuve, était formé de 90 % de sulfate, 6 % de sulfite et 4 % d'iodure de sodium.

Les eaux mères, évaporées à sec, ont laissé un résidu de 38 g, riche en sulfate. Ce résidu fut épuisé à l'alcool bouillant. Les solutions alcooliques refroidies ont abandonné 7 g d'aiguilles soyeuses contenant après dessiccation, 27,4 % d'iodure de sodium. Les recristallisations successives dans l'eau nous ont permis de diminuer le taux d'iodure de sodium jusqu'à 19 %, mais ne nous ont permis d'obtenir ni un dérivé sulfoné pur, ni même un mélange de composition constante, analogue à ceux obtenus par STRECKER (47) $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$, NaI ou par BENDER (51) $4\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$, NaI.

Dans le composé obtenu, nous avons dosé le soufre et le chlore, en tenant évidemment compte du taux d'iodure présent dans le mélange :

	<i>Trouvé</i>	<i>Calculé pour $\text{CH}_2\text{ClSO}_3\text{Na}$</i>
Chlore %	21,8	23,2
Soufre %	21,6	20,98

DERIVES TETRAHALOGENES

Action du sulfite neutre de sodium sur le tétraiodure de carbone.

Pour préparer le tétraiodure de carbone, nous avons adopté le procédé de ROBINEAU et ROLLIN (121), tel qu'il est décrit dans la thèse de LANTENOIS (122) :

« On fait chauffer vers 80-90° dans un ballon une solution ainsi composée :

iodure de potassium	10 g
soude à 36° B	25 ml
eau distillé	100 ml

« On ajoute au liquide chaud 1 ml de solution aqueuse d'acétone à 50 % ; remue bien et verse d'un seul coup 50 ml d'hypochlorite de soude à 45 V. On agite et laisse déposer, le ballon étant plongé dans l'eau chaude. Le tétraiodure se rassemble en flocons rouges, denses ; il contient encore de l'iodoforme ; on le traite en conséquence. Si l'on faisait varier les proportions indiquées, on obtiendrait surtout de l'iodoforme et fort peu de tétraiodure. L'excès d'acétone est nuisible. »

A partir de 40 g d'iodure de potassium, nous avons obtenu 8,25 g de tétraiodure de carbone, privé d'iodoforme par lavage à l'éther de pétrole bouillant.

Pour étudier l'action du sulfite neutre de sodium sur le tétraiodure de carbone, nous avons observé le protocole habituel.

Tétraiodure de carbone ..	7 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	10 g (au dosage 72 m. mol.)
Solvant	100 ml

Le tétraiodure de carbone jaunit très rapidement et passe à l'état d'iodoforme. On connaît par ailleurs la cinétique de la réaction iodoforme-sulfite.

(121) ROBINEAU et ROLLIN. — *Mon. scient.*, 1894, **8**, 341-342.

(122) LANTENOIS. — *Thèse Université (Pharmacie)*, Paris 1913.

Voici les résultats obtenus :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Iodures</i> (m. mol.)
5	10,25	8,8	10,20	11
15	11,75	10,2	12,36	12
30	12	11,5	13,52	15
60	18,50	15,5	15,60	21
90	20,75	18	18,62	25,5
120	26,50	22,5	21,60	34
210	41	23	26,80	48

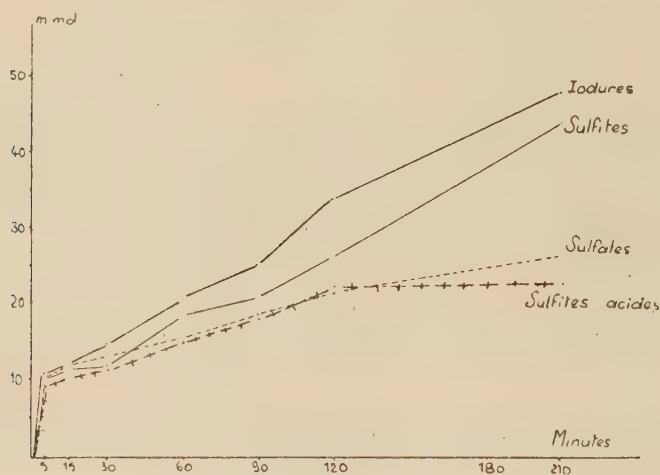


FIG. 12.

Nous pensons que l'action du sulfite neutre de sodium sur le tétraiodure de carbone peut se décomposer en une suite de trois réactions représentées par les équations suivantes :



réaction rapide, simple réduction du méthane tétraiodé en dérivé triiodé,

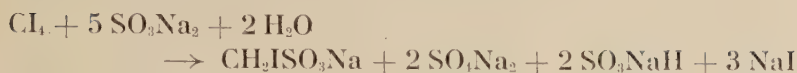


réduction de l'iodoforme en iodure de méthylène dont on voit les gouttelettes se condenser dans le réfrigérant ascendant,



réaction de sulfonation.

L'équation globale serait alors :



Action du sulfite neutre de sodium sur le tétrabromure de carbone.

Nous avons préparé le tétrabromure de carbone selon la technique proposée par WALLACH (123) :

Verser 1 ml d'acétone dans 1 litre d'eau, ajouter 150 ml de lessive de soude et 5 ml de brome. Agiter jusqu'à dissolution du brome. Il se fait rapidement un trouble, et, si on laisse le ballon au repos, on obtient en une à deux heures un épais précipité caséux. Celui-ci est recueilli sur filtre Büchner, lavé à l'eau et séché sous vide sulfurique.

A partir de 15 ml de brome, nous avons obtenu 13 g de tétrabromure de carbone. L'action du sulfite neutre de sodium a été étudiée de la façon habituelle.

Tétrabromure de carbone.	4,48 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	10 g (au dosage 72 m. mol.)
Solvant	100 ml

Nous avons obtenu les résultats suivants :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>total</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Bromures</i> (m. mol.)
5	12	8,40	9,70	7,50
15	14,50	9,50	11,50	12,50
30	15	11,60	12,90	15
60	18	12,50	14,30	20
120	18,75	13,70	15,50	22
180	17	13,80	17,20	22
240	16,75	13,80	18,30	21

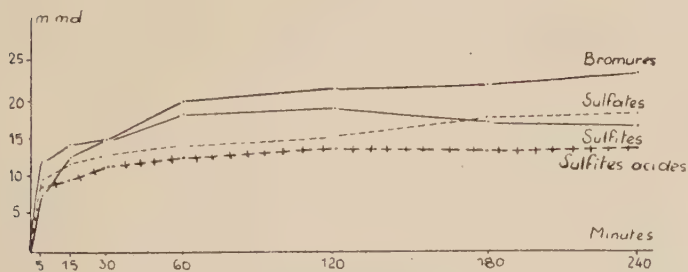
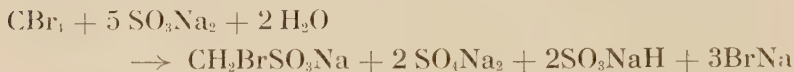


FIG. 13.

Là encore, nous ne pouvons que constater l'inflexion de la courbe des sulfites disparus.

La réaction est moins complexe que pour le tétra-iodure de carbone, mais semble de même nature : réduction en bromoforme, puis en bromure de méthylène qui subit la réaction de sulfonation de STRECKER :

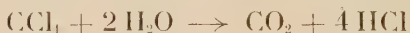


Notons que la réduction du tétrabromure de carbone en bromoforme se produit également par action de la potasse alcoolique ou de l'alcoolate de sodium en quantité équimoléculaire (124).

Action de sulfite neutre de sodium sur le tétrachlorure de carbone.

STRECKER (47), faisant agir à 160-180° en tube scellé du sulfite de potassium sur du tétrachlorure de carbone, note, à l'ouverture du tube, le dégagement d'un violent courant de gaz carbonique. La solution est très acide, contient des sulfates et peu d'acide méthane sulfonique.

STRECKER pense que la plus grande partie du tétrachlorure de carbone s'est décomposée par hydrolyse :



Un autre partie du tétrachlorure a oxydé le sulfite en sulfate, en se réduisant en composés carbonés plus pauvres en chlore et capables de subir la réaction de sulfonation.

Nous avons suivi l'action du sulfite neutre de sodium sur le tétrachlorure de carbone suivant la technique habituelle, soit en milieu aqueux, soit en milieu hydroalcoolique. Dans le premier cas, la réaction est peu sensible, alors qu'elle est notable dans le second cas.

Tétrachlorure de carbone.....	2 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	6 g (au dosage 45,5 m. mol.)
Eau (ou solvant hydroalcoolique).	100 ml

Le tableau suivant groupe les résultats obtenus :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Milieu aqueux</i>			<i>Milieu hydroalcoolique</i>		
	<i>Sulfites totaux disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites acides</i> (m. mol.)	<i>Chlorures</i> (m. mol.)	<i>Sulfites totaux disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites acides</i> (m. mol.)	<i>Chlorures</i> (m. mol.)
15	3,75	2	3	5,50	4	4
30	3,50	2	2	7	4,50	5
45	3,50	2	3	8,50	5,50	7,50
60	2,75	2,25	2,50	9	6,50	7,50
90				9,25	7	8
120				8,25	7	8
180				7,50	7,20	8,50
240				6,25	7,50	9

Les sulfates n'ont pas été dosés ; nous avons simplement constaté leur formation.

L'action du sulfite de sodium, en milieu hydroalcoolique, se traduit donc par une simple réduction du tétrachlorure de carbone en chloroforme :

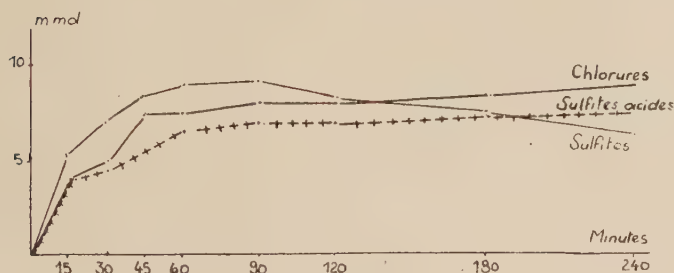
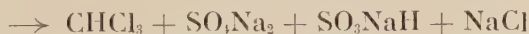


FIG. 14.

Nous avons tenté de caractériser le chloroforme dans les produits de réaction.

Nous avons fait bouillir pendant deux heures, sous réfrigérant à reflux, 25 g de tétrachlorure de carbone et 60 g de sulfite neutre de sodium dans un mélange de 150 ml d'eau et 50 ml d'alcool à 95°. La couche inférieure fut dé-

cantée et séchée sur chlorure de calcium, puis distillée. Il passe entre 60° et 68° (en particulier vers 65°) un liquide à odeur de chloroforme et de tétrachlorure de carbone. La séparation de ces deux corps par distillation est délicate puisque le tétrachlorure de carbone bout à 76-77° et donne avec l'alcool éthylique un mélange azéotropique bouillant à 65° et que le chloroforme bout à 61° et donne avec l'alcool éthylique un azéotropique bouillant à 59°.

A l'ouverture du ballon à distiller, nous avons perçu une odeur très nette d'orthoformiate d'éthyle.

Dans le distillat, nous avons caractérisé le chloroforme par les réactions de DUPRONY et de LUSTGARTEN, telles qu'elles sont décrites par CIARAVINO (125).

Réaction de DUPRONY : Chauffer 0,5 ml de solution alcoolique de thymol avec un peu de potasse caustique. En ajoutant une trace de chloroforme et en portant à l'ébullition, on observe une coloration jaune orangé passant au violet par addition d'acide sulfurique.

Réaction de LUSTGARTEN : Dissoudre 0,10 g d'alpha-naphtol dans quelques millilitres d'une solution de potasse concentrée ; chauffer à 50° ; ajouter la liqueur à analyser : en présence de chloroforme, on obtient une coloration bleu-azur fugace.

Ces deux réactions, négatives avec le tétrachlorure de carbone, étaient très nettes avec le distillat de la réaction sulfite de sodium-tétrachlorure de carbone.

(125) CIARAVINO. — *Boll. chim. Farm.* 1935, **74**, 741-748.

COMMENTAIRES

Nos recherches sur l'action des sulfites alcalins sur les dérivés halogénés du méthane confirment les remarques faites antérieurement. Nous pouvons en dégager les conclusions suivantes :

1° Les dérivés tétrasubstitués subissent d'abord une réduction par déshalogénéation ; cette réduction est suivie éventuellement d'une sulfonation.

Les tétrachlorure, tétrabromure et tétraiodure de carbone sont transformés en chloroforme, bromoforme et iodoforme. Nous avons vu que l'acide chloro- (ou bromo-) nitrométhionique $\text{NO}_2\text{CCl}(\text{SO}_3\text{H})_2$ est transformé en acide nitrométhionique (85, 86) $\text{NO}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$; l'acide bromométhane trisulfonique en acide méthane trisulfonique (81), l'acide diiodométhane disulfonique en acide méthionique (23), la chloropricrine en acide méthane nitrodisulfonique (76), l'acide trichlorométhane sulfonique en acide dichlorométhane sulfonique, puis en acide méthionique (76).

2° Les dérivés trisubstitués subissent de la même façon une réduction ; les produits obtenus peuvent éventuellement se sulfoner.

A 100°, l'iodoforme et le bromoforme sont réduits en iodure et bromure de méthylène qui sont ensuite transformés en acides monohalogénés monosulfonés ; le chloroforme reste inattaqué. A 180°, tous ces dérivés donnent de l'acide méthionique (47). Le diméthiodal sodique est réduit en méthiodal. Le dichloromonoiodométhane est réduit en chlorure de méthylène, le monochlorodiiodométhane est réduit puis sulfoné en acide monochlorométhane sulfonique. Le comportement de ces deux composés montre bien dans quel ordre se font les réactions : en premier lieu réduction, en second lieu sulfonation éventuelle.

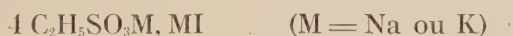
3° Seuls, les dérivés mono- ou disubstitués subissent la réaction de sulfonation de STRECKER.

Action du sulfite de sodium sur les dérivés halogénés de l'éthane

DERIVES MONOHALOGENES

Nous n'avons pu, en raison du protocole adopté, étudier le chlorure d'éthyle (P.E. = 12°), ni le bromure (P.E. = 38°), trop volatils.

L'action des sulfites alcalins, potassium et sodium, sur l'iodure d'éthyle a été étudiée en premier lieu par BENDER (51), collaborateur de STRECKER : chauffage pendant trois heures à 130-150° en tube scellé. Le produit obtenu par BENDER a une composition correspondant à la formule :



Pour obtenir l'éthylsulfonate pur, BENDER élimine les iodures par le nitrate de plomb.

HEMILIAN (48) opère à la température de 100°.

Nous n'avons pas isolé l'éthylsulfonate de sodium, nous avons simplement suivi la cinétique de la réaction de sulfonation, en nous conformant au protocole précédemment décrit.

Iodure d'éthyle (P.E. = 72°).	2,10 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium	1,80 g (au dosage 14 m. mol.)
Solvant.....	100 ml

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Iodures</i> (m. mol.)
15	8,65	0	0	9,3
30	9,65	0	0	10
60	10	0	0	10

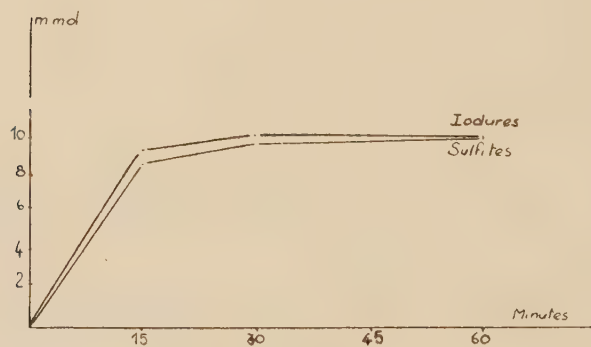
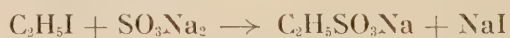


FIG. 15.

La réaction de sulfonation est rapide et pratiquement terminée en 15 minutes :



DERIVES DIHALOGENES

Action du sulfite neutre de sodium sur le chlorure d'éthylidène.

STÄDEL (53), chauffant pendant 24 heures, sous réfrigérant ascendant, du chlorure d'éthylidène avec une solution de sulfite de potassium, obtient un mélange d'acides « disulfoéthylidénique » $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ et « monosulfoxyéthylidénique » $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3\text{H}$, le second étant obtenu très facilement à partir du premier par décomposition et perte de SO_2 . La formation de l'acide éthane disulfonique s'expliquerait facilement par la réaction de STRECKER :



Mais d'après BUNTE (82), la réaction aboutit principalement au composé intermédiaire :



L'eau décomposerait ce corps pour donner ce qu'il appelle une combinaison aldéhyde-sulfite :



Pour ce même auteur, un excès de sulfite ne conduirait pas au dérivé disulfoné mais à l'aldéhyde-sulfite, « puisque le produit a une réaction acide » :



Nous avons constaté, après deux heures d'ébullition sous réfrigérant à reflux de 1,33 g de chlorure d'éthylidène (P.E. = 40°) dans une solution de 3,75 g de sulfite dans 100 ml de solvant hydroalcoolique, qu'il y avait toujours autant de sulfite, sans augmentation des chlorures ni de l'acidité. Le sulfite neutre de sodium est donc sans action sur le chlorure d'éthylidène.

Action du sulfite neutre de sodium sur le dichloréthane symétrique.

Nous avons fait bouillir sous réfrigérant à reflux selon la technique habituelle :

Dichloréthane (P.E. = 84°) .	1,33 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	3,75 g (au dosage 27 m. mol.)
Solvant	100 ml

Nous avons obtenu les résultats suivants:

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Chlorures</i> (m. mol.)
5	0	0	0	0,7
15	1,50	0	0	2,7
30	2,50	0	0	2,8
45	3,25	0,2	0	4,2
60	3,50	0,2	0	4,7
90	4,25	0,3	0	5,5
120	4,50	0,4	0	5,7
180	4,75	0,4	0	6

L'acidité n'augmente pratiquement pas, pas plus que les sulfates.

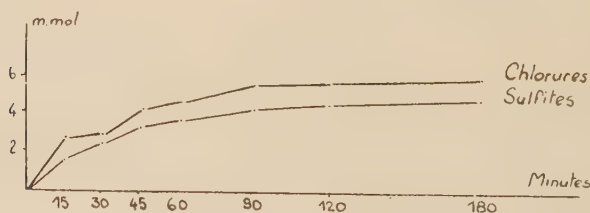
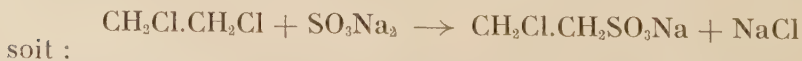


FIG. 16.

Il semble donc qu'il n'y ait qu'une simple réaction de sulfonation, soit :



Les quantités de chlorure formées ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses. En effet, en partant de 13,5 m. mol. de dichloréthane, on doit pouvoir obtenir théoriquement 27 m. mol. de chlorure de sodium s'il se fait un dérivé disulfoné et 13,5 m. mol. s'il se fait un monosulfoné. Or il n'est apparu que 6 m. mol. Pour conclure, il fallait donc isoler et caractériser le dérivé sulfoné.

Nous avons refait une expérience en partant de 20 g de dichloréthane et 56 g de sulfite de sodium en solution dans un mélange de 450 ml d'eau et 50 ml d'alcool à 95°.

Après 7 heures d'ébullition sous réfrigérant à reflux, la liqueur a été évaporée à sec, fournissant un résidu de 75 g pour lequel les essais de fractionnement par l'alcool n'ont pas abouti. Mais, par cristallisation fractionnée de la solution aqueuse, nous avons pu extraire 28 g de cristaux contenant 1,5 % de chlorure de sodium. Après une nouvelle cristallisation dans l'eau, il restait 16 g de cristaux sans trace de chlorure de sodium.

L'analyse du produit desséché à 100° a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	Calculé pour $(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2$
Chlore %	0	23,2	0
Soufre %	25	20,9	27,35

Nous pouvons donc conclure à la formation du dérivé disulfoné



Le rendement en produit brut ne dépasse pas 57 %.

Action du sulfite neutre de sodium sur le dibrométhane symétrique.

En chauffant le bromure d'éthylène avec une solution concentrée de sulfite de sodium, on aboutit à l'éthane disulfonate de sodium (51, 54, 55). Pour éviter la formation de composés monosulfonés tel le bromoéthane sulfonate de sodium (46, 55), il est recommandé de faire tomber le bromure d'éthylène dans la solution de sulfite.

 12

Nous avons suivi le protocole habituel :

Dibrométhane (P.E. = 131°)	2,54 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	3,75 g (au dosage 28 m. mol.)
Solvant.....	100 ml

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Bromures</i> (m. mol.)
5	10,50	0,50	0	11,5
15	16,50	0,50	0	18,5
30	18,50	0,70	0	20
60	19,75	0,70	0	22
90	20,25	0,70	0	22,5

La réaction de sulfonation est rapide et porte sur les deux atomes d'halogène ; en effet, si elle ne portait que sur un atome d'halogène, il ne pourrait pas se faire plus de 13,5 m. mol. de bromure :

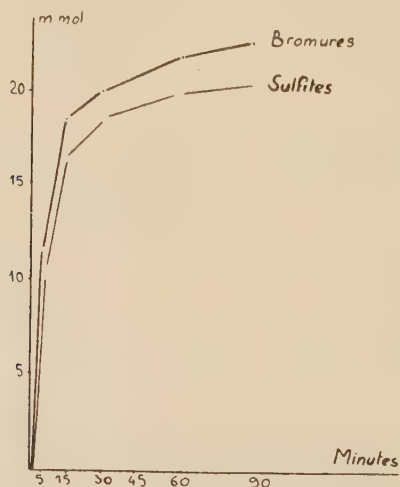
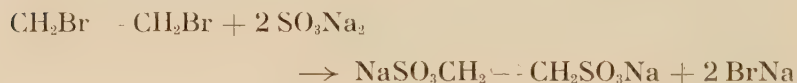


FIG. 17.

Nous avons isolé le disulfoné produit au cours de cette réaction.

Nous avons fait bouillir pendant trois heures, sous réfrigérant à reflux, 20 g de dibrométhane et 30 g de sulfite

neutre de sodium en solution dans un mélange de 450 ml d'eau et 50 ml d'alcool à 95°. La solution évaporée à sec laisse un résidu qui ne peut être fractionné par action de l'alcool. Le bromure de sodium, cependant beaucoup plus soluble dans l'alcool que le dérivé disulfoné est difficilement éliminé ; il est encore plus difficile de séparer l'excès de sulfite du dérivé disulfoné. Par contre, la séparation est facile par cristallisation fractionnée de la solution aqueuse, Nous avons refait une expérience en utilisant les mêmes quantités que ci-dessus. La solution aqueuse a été concentrée au bain-marie bouillant à un volume de 30 ml environ. Après refroidissement, les cristaux formés ont été recueillis et séchés à l'étuve à 100° (rendement 23 g). Après une nouvelle recristallisation dans l'eau, les 15 g de cristaux obtenus ne renfermaient plus de bromure.

Le rendement atteint donc 92 % en produit brut, 60 % en produit pur.

Examen du produit desséché à 100°



	<i>Trouvé %</i>	<i>Calculé %</i>
Brome	0	0
Soufre	26,50	27,35
Sodium	19	19,60

DERIVES TETRAHALOGENES

Action du sulfite neutre de sodium sur le tétrachloréthane symétrique.

L'action des bases sur le tétrachloréthane symétrique conduit au trichloréthylène par perte de ClH . BERTHELOT et JUNGLEISCH (126) opéraient avec la potasse alcoolique. Les procédés industriels ont recours aux carbonates alcalins en solution aqueuse (127), à la chaux solide ou en suspension dans l'eau (128), à un mélange de carbonate alcalin et de chaux (129, 130). Le rendement en trichloréthylène serait voisin de 95 %.

Le sulfite de sodium semble agir sur le tétrachloréthane symétrique de la même manière que les alcalins.

L'étude a été conduite de la façon habituelle :

Tétrachloréthane (P.E. = 146°)..	2,30 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium	6 g (au dosage 46 m. mol.)
Solvant	100 ml

Nous avons obtenu les résultats suivants :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Chlorures</i> (m. mol.)
15	0	10,50	0	11
30	0	12	0	12,50
60	0	12,75	0	12,75
120	0	12,75	0	13,50
180	0	12,75	0	14

La réaction, très rapide, semble pouvoir s'écrire ainsi :



(126) BERTHELOT M. et JUNGLEISCH E. — *C.R.* 1869, **59**, 542-545.

(127) *D.R.P.* 171.900 ; *Frdl.* 1905-1907, **8**, 19.

(128) *D.R.P.* 208.834 ; *Frdl.* 1908-1910, **9**, 23.

(129) *U.S.A.P.* 1.397.134 ; *Chem. Zentr.* 1922, **4**, 940.

(130) SADAŌ IGI. — *J. Chem. Ind. Japan*, 1920, **23**, 1217-1237.

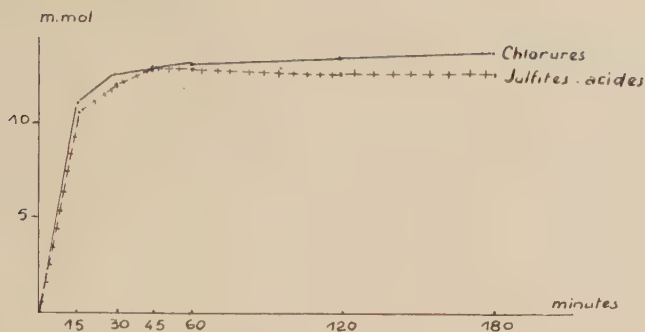


FIG. 18.

Nous avons essayé d'établir le rendement en trichloréthylène, mais sans alcool, pour ne pas être gêné par l'azéotropique alcool-trichloréthylène (P.E. = 70°, le point d'ébullition du trichloréthylène étant 87°).

Sur 25 g de tétrachloréthane nous avons fait agir à l'ébullition pendant une demi-heure des quantités de sulfite de sodium allant de 20 à 50 g en solution dans 100 à 500 ml d'eau distillée. Nous avons ensuite soumis la liqueur à la distillation fractionnée. Le meilleur rendement en trichloréthylène (8 g soit 41 %, passant à 87-92°) a été obtenu aussi bien avec 25 g qu'avec 50 g de sulfite de sodium dans 500 ml d'eau.

L'absence d'alcool ralentit considérablement la vitesse de réaction. En se reportant en effet au tableau précédent, on constate que 89 % du tétrachloréthane ont été transformés en 30 minutes en présence d'alcool. En l'absence d'alcool, l'ébullition a également duré 30 minutes, mais on n'obtient que 41 % de la quantité théorique de trichloréthylène, le tétrachloréthane non transformé passant à la distillation à 142°.

Action du sulfite neutre de sodium sur le tétrabrométhane symétrique.

Le tétrabrométhane se laisse facilement réduire. Traité en solution alcoolique par le zinc, l'aluminium, il se transforme à froid en dibrométhylène symétrique ; si la température s'élève, il se fait en même temps de l'acétylène (131). Les bases, l'acétate de potassium, l'ammoniac en solution alcoolique lui enlèvent une molécule d'acide

(131) SABANEJEFF A. — *Ann.*, 1883, **216**, 251-256.

bromhydrique et on obtient du tribrométhylène ; avec un excès de potasse alcoolique il se fait du bromacétylène (131, 132).

Des essais préliminaires nous ont montré que l'action du sulfite neutre de sodium sur le tétrabrométhane est plus complexe que dans le cas du dérivé chloré. Du sulfite disparaît, oxydé en sulfate ; il se dégage des gaz où nous avons caractérisé l'acétylène.

Dans un premier essai, nous avons opéré selon la technique habituelle :

Tétrabrométhane (P.E. = 134°)	4,67 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium	11 g (au dosage 78 m. mol.)
Solvant	100 ml

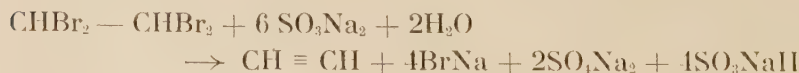
Sulfites totaux, sulfites acides, sulfates et bromures ont été dosés.

Au cours d'un second essai, utilisant les mêmes quantités de réactifs, nous avons recueilli les gaz se dégageant au cours de la réaction ; il n'était tenu compte que de la fraction absorbable par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

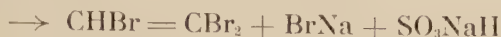
<i>Temps</i> (min.)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Bromures</i> (m. mol.)	<i>Acétylène</i> (m. mol.)
5	1,75	3,50	4,80	5,50	0,75
15	6,25	11	8,70	14	1,50
30	9,75	19,25	11,50	22,80	2
45	13,50	25,50	16,30	29,80	
60	18	28	17,80	33,50	3
90	19,50	28,50	19,80	35,50	
120	20	27	20,8	36	
180	20,50	23	20,80	36,50	

Quand disparaît une molécule de sulfite, oxydée en sulfate, il apparaît deux molécules de bromure et deux molécules de sulfite acide et il se dégage de l'acétylène. La réaction principale semble donc pouvoir s'écrire ainsi :



(132) HOFMANN K. A. et KIRMREUTHER H. — *Ber.*, 1909, **42**, 4232-4238.

Par analogie avec ce que nous avons constaté pour le tétrachloréthane, nous pensons que le tétrabrométhane est d'abord transformé en tribrométhylène :



Le sulfite, réagissant sur le tribrométhylène, conduit bien, comme nous le verrons plus tard, à la formation d'acétylène :

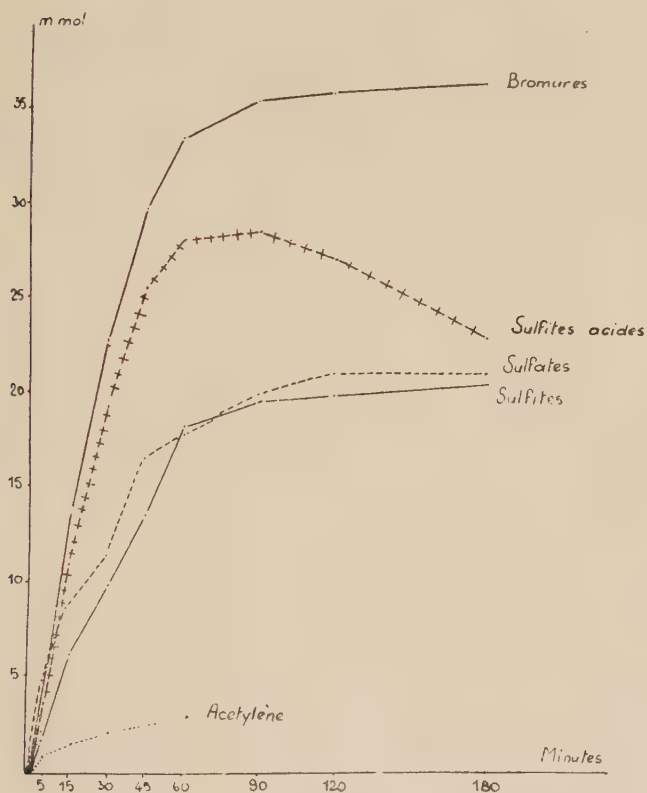
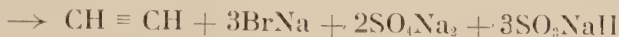
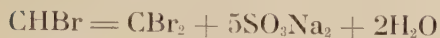


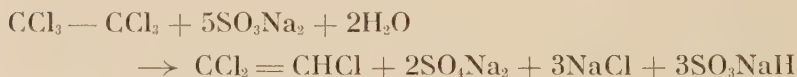
FIG. 19.

DERIVES HEXAHALOGENES

Action du sulfite neutre de sodium sur l'hexachloréthane.

L'hexachloréthane se dissocie à température élevée en chlore et tétrachloréthylène. Sans action à sec sur les métaux courants (133), il se transforme en présence d'humidité et de certains métaux (tels que fer, aluminium, zinc) en tétrachloréthylène. L'hexachloréthane est également réduit par divers agents en tétrachloréthylène (134, 135, 136).

Ayant, dans une opération préliminaire, cru reconnaître la formation de trichloréthylène, nous avons pensé que le sulfite neutre de sodium pouvait réduire l'hexachloréthane en tétrachloréthane lequel, nous l'avons vu, se transforme en trichloréthylène et nous avons cru à la possibilité de la réaction suivante :



Les quantités de sulfite de sodium ayant été fixées d'après cette équation, nous avons suivi le protocole habituel, en augmentant toutefois le titre alcoolique de la solution pour éviter la condensation importante d'hexachloréthane dans le réfrigérant.

Hexachloréthane (P.E. = 187°) ..	3,19 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium	9,4 g (au dosage 65,5 m. mol.)
Alcool à 95°	20 ml
Eau distillée	80 ml

(133) GOWING-SCOPES. — *The Analyst*, 1914, **39**, 385.

(134) BILTZ Heinrich. — *Ber.*, 1902, **35**, 1528-1533.

(135) GEUTHER A. — *Ann.*, 1858, **107**, 212-219.

(136) BOURGOIN E. — *Ann. Chim. Phys.*, 1875, **6**, 142-144.

Voici les résultats obtenus :

<i>Temps</i> (minutes)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Chlorures</i> (m. mol.)
5	2,25	3,50	4,20	4,50
15	4,50	9,80	7,50	10,50
30	7	17,50	12	17,50
60	12,25	26,35	14,50	25,50
90	12,50	29,25	15,10	26,50
120	13	30	15,30	28
150	12	29	15,50	28

La quantité d'hexachloréthane diminue très rapidement ; des gouttelettes huileuses viennent se condenser dans le réfrigérant ; au fond du ballon apparaît une couche liquide dense.

Pour une molécule de sulfite disparue et transformée en sulfate, il apparaît deux molécules de chlorure et deux molécules de sulfite acide. Notre hypothèse était inexacte et nous pensons devoir écrire la réaction suivante :

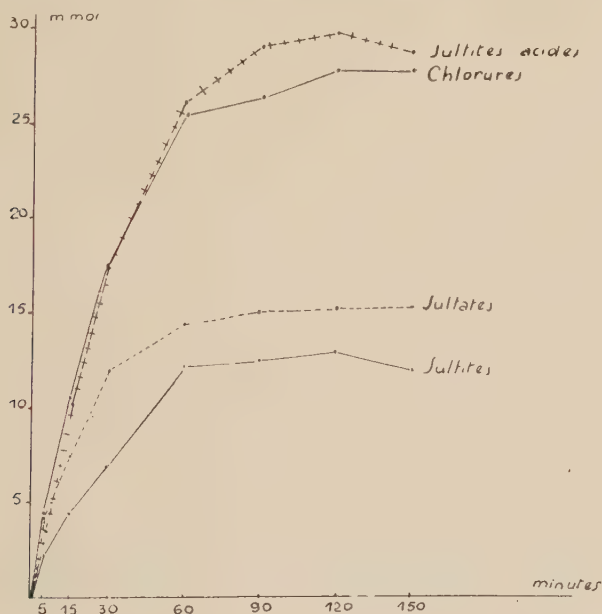
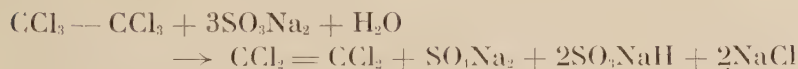


FIG. 20.

Pour caractériser le tétrachloréthylène nous avons fait bouillir pendant deux heures sous réfrigérant à reflux 50 g d'hexachloréthane avec 60 g de sulfite neutre de sodium et 30 g de carbonate neutre de sodium dans un mélange de 100 ml d'alcool pour 400 ml d'eau.

La couche liquide inférieure fut séparée par décantation, filtrée, lavée à l'eau, séchée sur chlorure de calcium et distillée. La majeure partie (20 g) passait à 120-121° sous pression normale, point d'ébullition du tétrachloréthylène, alors que le trichloréthylène bout à 87°. Il s'agissait donc bien de tétrachloréthylène sur lequel — nous le verrons plus loin — le sulfite neutre de sodium est sans action, au moins dans les conditions expérimentales choisies.

Action du sulfite de sodium sur les dérivés halogénés de l'éthylène

DERIVES DIHALOGENES

Action du sulfite neutre de sodium sur le dichloréthylène symétrique.

Le dichloréthylène a été préparé par réduction du tétrachloréthane par la poudre de zinc délayée dans de l'eau (137).

Dans les conditions opératoires choisies, le sulfite de sodium est sans action sur lui.

Action du sulfite neutre de sodium sur le dibrométhylène symétrique.

Nous avons préparé le dibrométhylène d'après la méthode de SABANEJEFF (138), en suivant les indications données par Van de WALLE (139).

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et muni d'une ampoule à brome, on place 70 g de zinc en grenailles et 70 g d'alcool à 90°. On fait tomber goutte à goutte 346 g (1 mol. g) de tétrabrométhane. La réduction s'opère facilement ; pour qu'elle soit complète, maintenir pendant 5 heures à l'ébullition en présence d'un excès de zinc. Le dibromure est entraîné à la vapeur d'eau, lavé, séché sur chlorure de calcium et distillé à la pression ordinaire. Le rendement en dibromure (distillant entre 107 et 111°) atteint 150 g.

(137) *D.R.P.* 216.070 et 217.554 ; *Frdl.* 1908-1910, **9**, 24.

(138) SABANEJEFF A. — *Ann.*, 1883, **216**, 251-267.

(139) VAN DE WALLE H. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1913, **27**, 209-217.

L'action du sulfite de sodium sur le dibrométhylène a été étudiée en suivant le protocole déjà décrit :

Dibrométhylène..... 2,50 g (13,5 m. mol.)
 Sulfite de sodium..... 5,50 g (au dosage 45 m. mol.)
 Solvant 100 ml

Dans une première expérience, nous avons procédé aux dosages des sulfites totaux, des sulfites acides, des sulfates et des bromures. Dans une seconde expérience, nous avons déterminé l'acétylène dégagé.

<i>Temps</i> (min.)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Bromures</i> (m. mol.)	<i>Acétylène</i> (m. mol.)
5	0,50	1	1,60	1,50	
15	0,65	2	2	2,75	
30	1,40	2,85	2,50	3,50	1,6
60	2	3,50	3	4,50	
90	2,25	4,25	3,20	5,50	2,5
120	3	4,85	3,50	6	
180	3	6	4	6,50	3,1

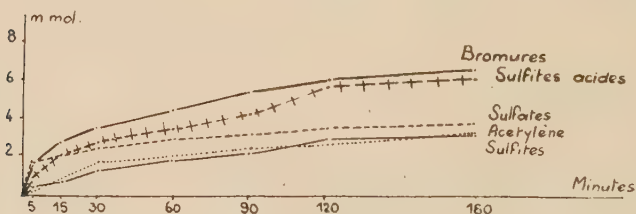


FIG. 21.

Pour une molécule de sulfite oxydée en sulfate, il apparaît deux molécules de sulfite acide et deux molécules de bromure de sodium.

Nous pensons pouvoir traduire l'action du sulfite neutre de sodium sur le dibrométhylène par l'équation suivante :



D'après Van de WALLE (139) le dibrométhylène est un mélange de deux stéréoisomères renfermant 67,5 % de l'isomère cis. Cet auteur a pu dédoubler le dibrométhylène

en ses deux composants par distillation fractionnée du mélange de leurs azéotropiques avec l'alcool absolu et précipitation par l'eau. L'azéotrope de l'isomère *cis* renfermerait 33 % d'éthylène dibromé et l'azéotrope de l'isomère *trans* 64 %. Celui-ci distillerait à la pression normale entre 75°6 et 75°9, celui-là entre 77°7 et 78°.

Nous avons tenté cette séparation qui est très laborieuse et nous avons finalement recueilli d'une part les produits de tête passant avant 76°5 et d'autre part les produits de queue passant après 77°5. Van de WALLE indique comme points de fusion : — 53° pour l'isomère *cis* et — 6°5 pour l'isomère *trans*. Nous n'avons pu déterminer avec autant de précision les points de fusion des produits que nous avons obtenus : nous avons considéré comme isomère *cis* un produit dont le point de fusion était très au-dessous de — 40° et comme isomère *trans* un produit qui fondait vers — 10°.

Van de WALLE, ayant fait réagir à froid une solution alcoolique de potasse sur ces deux dibromures d'acétylène isomères :



avait constaté que l'isomère *cis* réagit 135 fois plus vite que l'isomère *trans*.

Nous n'avons pas observé de différence sensible dans le comportement de chacun des isomères dans son action sur le sulfite neutre de sodium.

Voici à titre d'exemple les chiffres de bromures et de sulfites acides trouvés pour le dibromure ordinaire, pour l'isomère *cis* et pour l'isomère *trans*.

Temps (min)	Bromures (en m. mol.)			Sulfites acides (en m. mol.)		
	Mélange	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Mélange	<i>cis</i>	<i>trans</i>
5	1,50	2,50	2	1	1,10	1
15	2,75	3,50	3	2	2,25	1,75
30	3,50	5	4	2,85	3,25	2,25
60	4,50	6	5	3,50	4,75	3,20
90	5,50	6,50	5,50	4,25	5,50	4
120	6	7	6	4,85	6,50	4,25

DERIVES TRIHALOGENES

Action du sulfite neutre de sodium sur le trichloréthylène.

Dans les conditions opératoires choisies, au bout de quatre heures aucune action n'est décelable.

Action du sulfite neutre de sodium sur le tribrométhylène.

Nous avons préparé le tribrométhylène d'après les indications de LEMOULT (140) par action de l'éthylate de sodium sur le tétrabrométhane dilué dans de l'éther anhydre.

Ayant, dans un essai préliminaire, constaté la formation d'acétylène, nous avons suivi la cinétique de la réaction sulfite-tribrométhylène au moyen de deux expériences successives.

Dans un premier essai, nous avons opéré suivant la technique habituelle :

Tribrométhylène (P.E. = 162°5)	3,57 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium.....	3,75 g (au dosage 27,5 m. mol.)
Solvant	100 ml

Une deuxième expérience a été menée de façon identique, mais en déterminant seulement la quantité d'acétylène formée.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

<i>Temps</i> (min.)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Bromures</i> (m. mol.)	<i>Acétylène</i> (m. mol.)
5	0,75	2,70	2,50	3,50	1
15	3,50	5,85	5,70	6,50	
30	7,25	9,35	8,30	10,50	2
60	9,25	12,60	10,50	13,80	3,5
90	10,50	14,15	11,70	15,50	4,2
120	11,50	15	12,20	16,50	
180	13,50	14,25	13,80	17,50	

On voit que pour deux molécules de sulfite transformées en sulfate, il y a apparition de trois molécules de bromure, trois molécules de sulfite acide et une molécule d'acétylène.

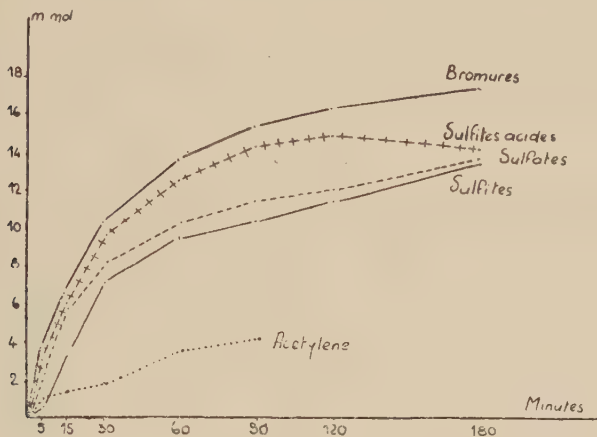
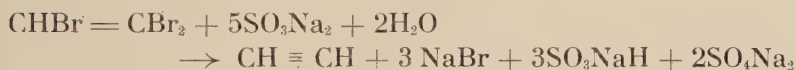


FIG. 22.

Nous pensons pouvoir schématiser ainsi la réaction :



Nous sommes encore loin au bout de trois heures de la réaction quantitative (formation de 40,5 m.mol. de BrNa) mais la quantité de sulfite utilisée était très insuffisante (27,5 m.mol. au lieu de 67,5). Au bout de deux heures, le ballon à réaction ne contenait plus que du sulfite acide et plus du tout de sulfite neutre. Ceci explique pourquoi il se produit un dégagement d'anhydride sulfureux qui se traduit par une chute de la courbe des sulfites acides.

L'expérience a donc été renouvelée avec 3,57 g de tri-brométhylène et 11 g de sulfite neutre de sodium, mais en ne dosant cette fois que les sulfites totaux, les sulfites acides et les bromures. L'allure des courbes que nous croyons inutile de reproduire est la même que précédemment. La réaction est seulement plus rapide, surtout au cours de la première heure. Voici simplement les chiffres obtenus pour les bromures :

Temps (min.)	5	15	30	45	60	90	120	180
Bromures (m. mol.)	5	11	16,5	21	23	24	24,5	25

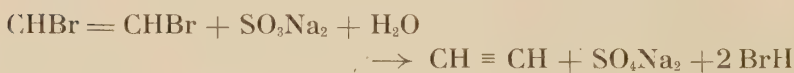
Au bout de trois heures, la réaction est donc encore loin d'être terminée.

Nous pensons pouvoir décomposer l'équation précédente, traduisant l'action du sulfite de sodium sur le tribrométhylène, en trois autres :

1° Réduction du tribrométhylène en dibrométhylène

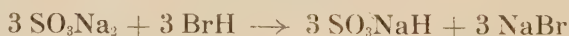


2° Formation d'acétylène à partir du dibrométhylène :



comme nous l'avons vu dans les pages précédentes,

3° Formation de sulfite acide :



DERIVES TETRAHALOGENES

Dans les conditions expérimentales habituelles, le sulfite neutre de sodium est sans action sur le *tétrachloréthylène*.

Action du sulfite neutre de sodium sur le tétraiodéthylène.

Des essais préliminaires nous ayant montré que même en utilisant quatre molécules de sulfite neutre de sodium pour une de diiodoforme on observait rapidement une chute de la courbe des sulfites acides en même temps qu'un fort dégagement d'anhydride sulfureux, nous avons fait réagir le sulfite de sodium sur le diiodoforme dans la proportion de 8 molécules pour 1 :

Tétraiodéthylène (P.E. = 192°). 3,75 g (13,5 m. mol.)
Sulfite de sodium..... 14 g (au dosage 96 m. mol.)
Solvant 100 ml

Au cours d'une seconde expérience, nous avons mesuré le dégagement d'acétylène.

L'ensemble des résultats est rapporté dans le tableau suivant :

<i>Temps</i> (min.)	<i>Sulfites</i> <i>totaux</i> <i>disparus</i> (m. mol.)	<i>Sulfites</i> <i>acides</i> (m. mol.)	<i>Sulfates</i> (m. mol.)	<i>Iodures</i> (m. mol.)	<i>Acétylène</i> (m. mol.)
15	17	17,50	17	16,5	1,5
30	25	26	23	27	2,5
60	29	32	26	33	3
90	31	35,50	27	36	4
120	34	37,50	30	39	
180	36	41	32	42	
210	37	43	34	44	
300	43	42	35,5	46	
360	50	36,50	36	49	

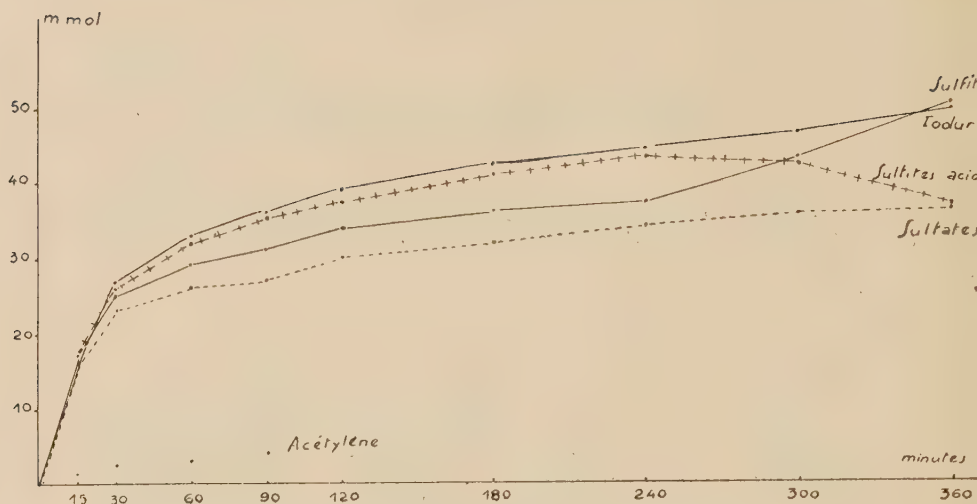
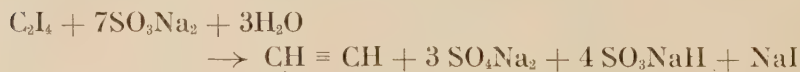


FIG. 23.

L'examen du tableau et des courbes semble indiquer que le sulfite qui disparaît est simplement oxydé en sulfate. C'est en vain que nous avons recherché un dérivé sulfoné dans les produits de la réaction. Ayant fait bouillir pendant six heures sous réfrigérant à reflux 3,75 g de diiodoforme et 14 g de sulfite de sodium dans 100 ml de solvant, nous avons évaporé à sec après neutralisation au carbonate de sodium. Le produit sec obtenu se composait de 60 % de sulfate de sodium et 38 % d'iodure de sodium avec un peu de sulfite ayant échappé à l'oxydation.

Nous croyons pouvoir schématiser ainsi l'action du sulfite neutre de sodium sur le diiodoforme :



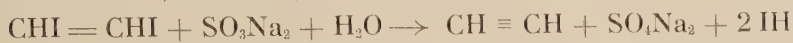
Lorsqu'il apparaît 4 molécules d'iodure et 4 molécules de sulfite acide, il disparaît 3 molécules de sulfite oxydées en sulfate et il se dégage de l'acétylène.

Certes, ceci ne représente que la réaction principale. Comme pour l'iodoforme, nous avons constaté que le sulfite acide de sodium réagit lui-même sur le diiodoforme avec dégagement d'anhydride sulfureux mais, compte tenu de ce gaz sulfureux, tout le sulfite qui disparaît de la réaction est simplement oxydé en sulfate : il ne se fait pas de dérivé sulfoné. Quelles peuvent être les étapes intermédiaires pour passer du diiodoforme à l'acétylène ?

On peut penser à la formation de triiodéthylène par simple réduction :



La suite des réactions serait alors la même que dans le cas du tribrométhylène :



CONCLUSIONS

Nous avons eu recours à la méthode de sulfonation de STRECKER (action du sulfite neutre de sodium sur les dérivés aliphatiques halogénés) pour préparer du diiodométhane sulfonate de sodium à partir d'iodoforme. L'échec de cet essai fut le point de départ de notre travail.

La réaction de STRECKER est moins générale que ne le croyait son auteur. Pour préciser la cinétique de réactions de sulfonation qui se révélaient différentes de celles décrites par STRECKER, nous avons étudié l'action à la température d'ébullition d'une solution hydroalcoolique (eau : 90 ml, alcool à 95° : 10 ml) de sulfite neutre de sodium sur quelques dérivés halogénés du méthane, de l'éthane et de l'éthylène.

Il ne nous a pas été possible, la plupart du temps, d'opérer en phase homogène ; il était dès lors illusoire de vouloir comparer les vitesses de réactions de composés halogénés dont les solubilités sont très différentes.

A. — En ce qui concerne le méthane, nous avons pu constater que :

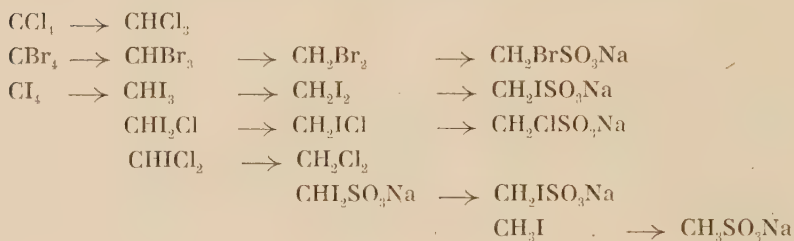
1° Les dérivés tétrahalogénés sont simplement réduits en dérivés trihalogénés.

2° Le chloroforme reste inaltéré, mais les dérivés tri-bromé et triiodé sont réduits en dérivés dihalogénés. Nous pensons avoir démontré que l'hypothèse d'AURISICCHIO est inexacte et que le diiodométhane sulfonate de sodium n'est pas une étape dans la transformation de l'iodoforme en iodure de méthylène.

3° Le diiodomonochlorométhane donne par réduction du monoiodomonochlorométhane qui se sulfone ensuite et le monoiododichlorométhane donne du chlorure de méthylène.

4° Le chlorure de méthylène n'est pas attaqué ; les dérivés dibromé et diodé subissent — à condition qu'ils ne soient pas déjà sulfonés — la réaction de sulfonation de STRECKER pour donner avec d'excellents rendements, des dérivés monohalogénés monosulfonés ; le diiodométhane sulfonate de sodium est simplement réduit en monoiodométhanesulfonate de sodium.

5° L'iodure de méthyle se sulfone facilement.



Dans les conditions expérimentales choisies, seuls certains dérivés mono- ou dihalogénés du méthane subissent la réaction de sulfonation de STRECKER.

B. — En ce qui concerne les composés à deux atomes de carbone, nous avons montré que :

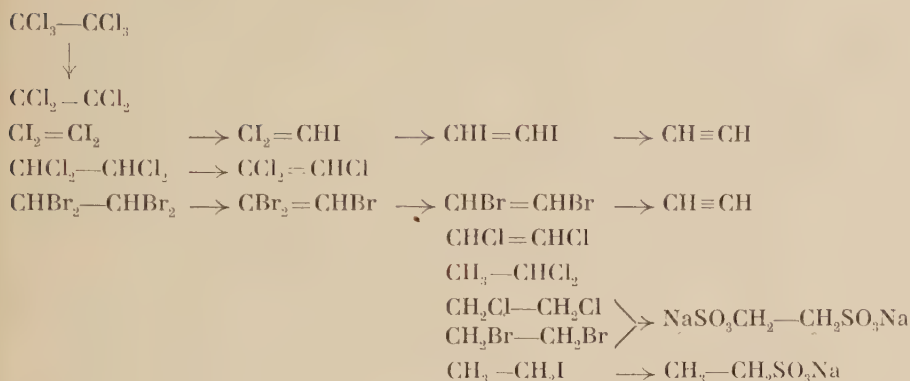
1° L'hexachloréthane est transformé en tétrachloréthylène symétrique par perte de deux atomes de chlore (rendement 45 %).

2° Le tétrachloréthane symétrique est transformé en trichloréthylène par perte de ClH (rendement 40 %) ; le tétrabrométhane symétrique donne de l'acétylène, avec sans doute formation intermédiaire de tribrométhylène. Le tétrachloréthylène n'est pas attaqué ; le tétraiodéthylène donne de l'acétylène, les produits intermédiaires étant sans doute le triiodéthylène et le diiodéthylène symétrique.

3° Le trichloréthylène reste inaltéré, mais le tribrométhylène est transformé en acétylène, après avoir sans doute été réduit en dibrométhylène symétrique.

4° Le dibrométhylène symétrique est transformé en acétylène, mais le dérivé dichloré est inattaqué. Le dibrométhane et le dichloréthane symétriques sont transformés, avec un bon rendement, en éthane disulfonate, mais le chlorure d'éthylidène n'est pas attaqué.

5° L'iodure d'éthyle se sulfone rapidement.



Des composés étudiés, seuls subissent la réaction de sulfonation de STRECKER les dérivés monohalogénés et dihalogénés symétriques de l'éthane.

BIBLIOGRAPHIE

RÉFÉRENCES

- ALBRECHT M. — Ueber die Methylmercaptantrisulfonsäure, Methylmercaptandisulfonsäure und Methylalkoholtrisulfonsäure. — *Ann.*, 1872, **181**, 129-148..... 75
- ANDREASCH R. — Ueber die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituierte Sulfonsäuren. — *Monatsh.* 1886, **7**, 158-175..... 34
- ARBUSOW A. E. — The existence of isomeric potassium sodium double salts of sulphurous Acid. — *J. Soc. physico-chim. russe*, 1909, **41**, 447-451. — In *Chem. Abstr.*, 1911, **5**, 839..... 17
- ARBUSOW A. E. et KARTASCHOW A. — Doppelsalze von Schwefligsauren Salzen der Alkalimetalle. — *J. Soc. physico-chim. russe*, 1914, **46**, 284-291. — In *Chem. Zentr.* 1914, **1**, 2156..... 18
- ARBUSOW A. E. et PISCHTSCHIMUKA P. — Ueber die Darstellung von Sulfosäuren der Fettreihe. — *J. Soc. physico-chim. russe*, 1909, **41**, 451-454. — In *Chem. Zentr.* 1909, **2**, 685..... 49
- AUGER V. — Action des alcalis sur les acides mono- et diméthylarsiniques et sur leurs dérivés iodosubstitués. — *C. R.*, 1908, **146**, 1280-1282..... 108
- AUGER V. — Action des arsénites et sulfoarsénites sur l'iodoforme et l'iodure de méthyle. — *Bull. Soc. Chim.*, 1900, **23**, 577-578..... 112
- AUGER V. — Action de l'arsenic amorphe sur les dérivés alcoyl-halogénés. — *C. R.*, 1907, **145**, 808-811..... 114
- AUGER V. — Sur les dérivés trihalogénés mixtes du méthane. — *C. R.*, 1908, **146**, 1037-1039..... 120
- AURISICCHIO G. — Sulla sintesi industriale del monoiodo-metano monosulfonato di sodio. — *L'Industria chimica*, 1932, 714-716..... 110
- AUTENRIETH W. — Notiz über Benzol — und Aethylsulfonsäure. — *Ann.* 1890, **259**, 362-364..... 38
- AUTENRIETH W et BÖLLI E. — Ueber p. oxo-diazphosphole und Versuche mit Trimethylen-bis-sulfochlorid. — *Ber.* 1925, **54**, 2144-2150..... 58

- BACKER H. J. — L'acide méthane trisulfonique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1930, **49**, 1107-1117..... 24
- BACKER H. J. Sulfonation du mésitylène. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 544-551..... 33
- BACKER H. J. — Acide diéthyléther 2, 2'-disulfonique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 205-207..... 39
- BACKER H. J. — L'acide pentane sulfonique tertiaire. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 215-218..... 40
- BACKER H. J. — L'hexabromométhylbenzène et l'acide hexaméthylbenzène hexasulfonique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 745-749..... 65
- BACKER H. J. — L'acide mercaptométhane trisulfonique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1930, **49**, 1048-1053..... 77
- BACKER H. J. — La structure de l'acide « mercaptométhane trisulfonique » (thiosulfurique-méthionique). — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1931, **50**, 268-278..... 84
- BACKER H. J. — L'introduction du chlore dans l'acide nitrométhionique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 899-904..... 85
- BACKER H. J. — L'acide bromonitrométhionique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1936, **55**, 915-920..... 86
- BACKER H. J. et BENNINGA N. — Les acides disulfobutyriques $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\beta\gamma$. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1936, **55**, 605-614. 71
- BACKER H. J. et BEUTE A. E. — L'acide $\beta\beta$ -disulfopropionique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 601-607.... 73
- BACKER H. J. et BEUTE A. E. — L'acide β -sulfoacrylique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 200-205..... 91
- BACKER H. J. et BEUTE A. E. — L'acide $\beta\beta$ -disulfobutyrique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 621-626..... 92
- BACKER H. J. et BEUTE A. E. — Les deux acides β -sulfoacryliques. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 523-530... 103
- BACKER H. J. et BEUTE A. E. — L'acide β -sulfocrotonique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1935, **54**, 551-560..... 105
- BACKER H. J. et KLAASSENS K. H. — L'acide bromométhane trisulfonique. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1930, **49**, 1045-1047..... 81
- BACKER H. J. et VAN MELS H. — Vitesse de la réaction des acides halogénocarboxyliques et des sulfites I. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1930, **49**, 177-194..... 67
- BACKER H. J. et VAN MELS H. — Vitesse de la réaction des acides halogénocarboxyliques et des sulfites. II. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1930, **49**, 363-380..... 74
- BACKER H. J. et TERPSTRA P. — L'éthane 1,2-disulfonate de sodium. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1931, **50**, 1078-1081 54

BACKER H. J. et Van der VEEN. — Les acides α et β sulfovalériques à chaîne ramifiée. — <i>Rec. Trav. Chim. P. B.</i> , 1936, 55 , 887-898.....	72
BAGGESGAARD-RASMUSSEN H. — Ueber die Verseifung der Diäthylsulfite. — <i>Ber.</i> , 1919, 52 , 1069-1078.....	19
BAGGESGAARD-RASMUSSEN H. et SVEN WERNER. — Etudes sur les alcoylations. I. Alcoylation du sulfite de sodium. — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1921, 29 , 1073-1087.....	8
BAGNALL E. H. — Methanetrisulphonic Acid. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1899, 75 , 278-286.....	25
BARBAGLIA G. — Ueber die Benzylsulfosäure. — <i>Ber.</i> , 1872, 5 , 270-274	64
BENDER K. — Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfoäthylsäure und Disulfoäthylensäure. — <i>Ann.</i> , 1868, 148 , 96-100	51
BENDER K. — <i>Z. Chem.</i> , 1870, 6 , 162. — In <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1870, 14 , 52	83
BERTHELOT M. et JUNGFLAISCH E. — Sur les chlorures d'acétylène et sur la synthèse du chlorure de Julin. — <i>C. R.</i> , 1869, 69 , 542-545.....	126
BILTZ H. — Aliphatische Nitrokörper. — <i>Ber.</i> , 1902, 35 , 1528-1533	134
BÖHLER O. — Ueber einige Sulfosäuren des Benzyls. — <i>Ann.</i> , 1870, 154 , 50-59.....	61
BOUGAULT J. et MOUCHEL-LA-FOSSE. — Action des sulfites alcalins sur les acides éthyléniques. — <i>C. R.</i> , 1913, 156 , 396-398	89
BOUGAULT J. et MOUCHEL-LA-FOSSE. — Action des sulfites alcalins sur les acides éthyléniques. — <i>J. Pharm. Chim.</i> , 1913, 7 , 473-482	90
BOURGOIN E. — Note sur la préparation de l'éthylène perchloré. — <i>Ann. Chim. Phys.</i> , 1875, 6 , 142-144.....	136
BUNTE H. — Ueber äthylaldehydschwefligsäure Salze und die Einwirkung des Schwefligsäurem Natrons auf Aethylidenchlorür. — <i>Ann.</i> , 1873, 170 , 305-330.....	82
BURKHARDT G. N. — The Action of Fuming Sulphuric Acid on Hexane, cyclohexane and some of their Derivatives. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1930, 2387-2399.....	21
CARIUS L. — Ueber die dem Glycerin entsprechenden Sulhydrate. — <i>Ann.</i> , 1862, 124 , 221-242.....	37
CARL F. — Zur Kenntniss der Isäthionsäure. — <i>Ber.</i> , 1881, 14 , 63-67	28
CIARAVINO. — <i>Boll. Chim. Farm.</i> , 1935, 47 , 741-748. — In <i>Chimie Industrie</i> , 1936, 35 , 1143	125

- COLLMANN A. — Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfo-methylsäure, der Isäthionsäure und der Sulfoessigsäure. — *Ann.*, 1868, **148**, 101-110..... 50
- CORTES F. REED SISLEY. — Index des huiles sulfonées et détergents modernes, (éd. 1949), 114, U. S. A. P. 2.046.090. — Halogenieren von organischen Verbindungen der aliphat. oder cycl. Reihe mittels Cl_2 und SO_2 . — In *Chem. Zentr.*, 1937, 720..... 35
- DUPONT J. et LABAUNE L. — Sur l'éther chlorhydrique de l'alcool cinnamique. — In *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **7**, 86 100
- ELMER P. KOHLER. — Aliphatic sulphonic acids. — *Am. Chem. J.*, 1898, **20**, 680-695..... 46
- ELMER P. KOHLER. — Aliphatic sulphonic acids. — *Am. Chem. J.*, 1897, **19**, 728-752..... 55
- ERLENMEYER E. — Ueber die Bildung einer Methyloisäthionsäure. — *Ann.*, 1871, **158**, 260-262..... 27
- FRAPS G. S. — The supposed isomeric potassium sodium sulphites. — *Am. Chem. J.*, 1900, **23**, 202-214..... 15
- FROMM E. et DE SEIXAS-PALMA J. — Ueber Benzyl-sulfinssäure und Benzyl-disulfoxyd. — *Ber.*, 1906, **39**, 3308-3317.. 62
- GARRETT C. S. — Extinction measurements of solutions of sulphurous acid, sulphites, hydrogen sulphites and metabisulphites, and of gaseous and liquid sulphur dioxide. — *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 1324-1334.... 1
- GETMAN. — *J. Phys. Chem.*, 1926, **30**, 266. — In PASCAL, *Traité de chimie minérale*, **VI**, 508..... 3
- GEUTHER A. — Ueber das Verhalten einiger organischer Chlor- und Nitroverbindungen zu Wasserstoff aus Zink und verdünnter Säure. — *Ann.*, 1858, **107**, 212-219 135
- GODBY M. H. — The isomerism of the double sulphites of sodium and potassium. — *Proc. Chem. Soc.*, 1907, **23**, 241. — In *Chem. Abstr.*, 1908, **2**, 514..... 16
- GOSSLING W. — Die Industrie organischer Präparate im Jahre 1908. — *Z. Angew. Chem.*, 1909, **22**, 961-967... 69
- GOWING-SCOPES. — *The Analyst*, 1914, **39**, 385. — In GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, **III**, 458..... 133
- GUTMANN A. — Ueber die Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln auf Jodoform. — *Ber.*, 1919, **52**, 212-216 113
- HAGELBERG L. — Ueber einige Schwefelcyan- und Selencyanverbindungen. — *Ber.*, 1890, **23**, 1083-1092..... 59
- HAGGLUND E. et RINGBOM A. — Ueber die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1925, **150**, 231-253 88

- HARTMANN et DREGER. — In *Synthèses organiques*, Masson éd., 1935, 189 109
- HARTOG P. J. — Recherches sur les sulfites. — *C. R.*, 1889, **109**, 179-182 14
- HELBERGER J. H. — Ueber die direkte Einführung der Sulfo-
gruppe in aliphatische Verbindungen mit Hilfe von
Chlor-Schwefeldioxyd-gemischen und mittels Sulfuryl-
chlorid. — *Die Chemie*, 1942, **55**, 172-174..... 36
- HEMILIAN W. — Ueber eine bequeme Darstellung der Sulfo-
säuren. — *Ann.*, 1873, **168**, 145-146..... 48
- HOFMANN K. A. et KIRMREUTHER H. — Metallsalze von Mono-
chlor- und Monobrom-acetylen. — *Ber.*, 1909, **42**,
4232-4238 132
- HÜBNER R. — Ueber einige Abkömmlinge der Isäthionsäure
(Monhydroxyläthansulfonsäure). I. Darstellung der
Isäthionsäure. — *Ann.* 1884, **223**, 198-212..... 29
- KAUFTMANN H. — Die Valenzlehre, Stuttgart, 1911, 173, cité
in n°8 (BAGGESGAARD-RASMUSSEN)..... 118
- KIPPING F. B. — An attempted preparation of methanete-
trasulphonic acid. — *J. Chem. Soc.*, 1931, **1**, 222-223: 23
- KLINGER H. — V. v. RICHTER'S. — *Organ. Chem.*, 10^e éd., **1**
230, cité in n° 108 (AUGER)..... 111
- KLINGER H. et KREUTZ A. — Ueber die Einwirkung von
Jodmethyl auf arsenicsaures Natrium. — *Ann.*, 1888,
249, 147-155..... 116
- KOLKER I. et LAPWORTH A. — The direct combination of
ethylenic hydro-carbons with hydrogen sulphites. —
J. Chem. Soc., 1925, **127**, 307-315..... 87
- KREKELER K. — Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure
auf aromatische Ketone. — *Ber.*, 1886, **19**, 2623-2628. 26
- KURBATOW A. — Ueber Aethylsulfonsäureäther. — *Ann.*,
1874, **173**, 7-8..... 52
- LABBE H. — Sur la fixation du sulfite acide de sodium sur
les doubles liaisons. — *Bull. Soc. Chim.*, 1899, **21**,
1077-1080 99
- LANTENOIS. — Contribution à l'étude du tétraiodure de car-
bone. —Thèse Université (Pharmacie) Paris, 1913... 122
- LASAUSSÉ E. — Fixation des bisulfites alcalins sur les sels
et les éther-sels des acides acétyléniques. — *C. R.*,
1913, **156**, 147-149..... 104
- LEMOULT P. — Sur l'acétylène bibromé, CBr $\equiv$ CBr. — *C. R.*,
1903, **136**, 1333-1335..... 140
- LEULIER A. et NOUVEL G. — Sur la sulfonation des dérivés
polyhalogénés du méthane. I Action du sulfite de so-
dium sur le triiodométhane. — *Bull. Soc. Chim.*,
1947, **14**, 699-700..... 119

LORENZ et SAMUEL. — <i>Z. physik. Chem.</i> , 1931, B. 14 , 219. — In PASCAL, <i>Traité de chimie minérale</i> , VI, 508.....	2
MARVEL C. S., BAILEY C. F. et SPARBERG M. S. — A synthesis of taurine. — <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1927, 49 , 1833-1837.	56
MAYER F. — Eine neue Darstellungsweise der Aethylsulfon- säure. — <i>Ber.</i> , 1890, 23 , 908-912.....	45
MESSEL R. — Ueber Sulfonaleinsäure. — <i>Ann.</i> , 1871, 157 , 15-24.	94
MICHAELIS A et WAGNER G. — Zur Constitution des Schwe- fligsäure Aethyläthers. — <i>Ber.</i> , 1874, 7 , 1073-1075...	5
VON MÜLLER W. — Ueber die chemischen Verbindungen im flüssigen Storax. — <i>Ann.</i> , 1877, 189 , 338-357.....	96
MOHR G. — Ueber die Benzylsulfonsäure. — <i>Ann.</i> , 1883, 221 , 215-229	63
MONARI A. — Ueber einige neue Sulfonsäuren. — <i>Ber.</i> , 1885, 18 , 1343-1350.....	57
MOUSSERON M. — Sur l'action de SO ₂ et des sulfites alcalins en série alicyclique. — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1942, 9 , 248-250	102
MUTHMANN W. — Bildung von Methandisulfonsäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefel- säure. — <i>Ber.</i> , 1898, 31 , 1880-1884.....	22
NEF J. V. — Ueber das Phenylacetylen, seine Salze und seine Halogensubstitutions produkte. — <i>Ann.</i> , 1899, 308 , 264-333.....	124
OTTO R. et RÖSSING A. — Glatte Oxydation der Ester aroma- tischer Sulfinsäuren zu Sulfonsäureestern. — <i>Ber.</i> , 1886, 19 , 1224-1227.....	41
VON PECHMANN H. et MANCK Ph. — Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Dia- zomethandisulfonsäure. — <i>Ber.</i> , 1895, 28 , 2374-2383.	42
POPE W. J. et KIPPING F. B. — The interaction of ammo- nium sulphite with certain polybromoparaffins. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1930, 2591-2594.....	80
VON RAD A. — Ueber Allylsulfonsäure und einige ihrer Salze. — <i>Ann.</i> , 1872, 161 , 218-224.....	106
RASCHIG. — Schwefel und Stickstoffstudien; Leipzig 1924, 225. — In PASCAL, <i>Traité de chimie minérale</i> , VI, 508.	9
RATHEKE B. — Umwandlung von Nitrokorpern in Sulfon- säuren. — <i>Ann.</i> , 1873, 167 , 219-221.....	43
RATHEKE B. — Ueber die Einwirkung von Schwefligsaurem Kali auf CCl ₃ enthaltende Körper. — <i>Ann.</i> , 1872, 161 , 149-171	76
REGNAULT V. — Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Doppeltkohlenwasserstoff. — <i>Ann.</i> , 1838, 25 , 32-47.....	30

- ROBINEAU et ROLLIN. — Sur les composés tétrajodé, tétra-bromé, tétrachloré du carbone. — *Mon. scient.*, 1894, **8**, 341-342. 121
- ROEHRIG A. — Revision einiger älterer Angaben über schwefligsäure Salze. — *J. prakt. Chem.*, 1888, **37**, 217-253 12
- ROSENHEIM A. et LIEBKNECHT O. — Ueber alkylschwefligsäure Salze. — *Ber.*, 1898, **31**, 405-414. 6
- ROSENHEIM A. et SAROW W. — Alkylschwefligsäure und alkylsulfonsäure Salze. — *Ber.*, 1905, **38**, 1298-1305. 7
- ROSENMUND K. W. — Das am Ring-Kohlenstoff gebundene Halogen und sein Ersatz durch andere Substituenten. III. Die Darstellung von Arsin- und Sulfonsäuren. — *Ber.*, 1921, **54**, 438-440. 66
- ROSENTHAL Th. — Ueber die β -Sulfopropionsäure. — *Ann.*, 1886, **233**, 15-39 70
- RUDNEW W. — Ueber isomere Sulfozimmtsäuren. — *Ann.*, 1874, **173**, 8-20. 98
- SABANEJEFF A. — Ueber Acetylderivate. I. Ueber Darstellung und Eigenschaften von Acetyldibromür. — *Ann.*, 1883, **216**, 251-256. 131
- SABANEJEFF A. — Ueber Acetylderivate; — *Ann.*, 1883, **216**, 251-267 138
- SCHAEFFER K. — Optische Untersuchungen über die Konstitution der schwefligen Säure, ihrer Salze und Ester. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1918, **104**, 212-250. 4
- SCHÄUFFELEN A. — Ueber die Sulfosäuren des Glycerins. — *Ann.*, 1868, **148**, 111-119. 60
- SCHMIDT H. — Die Diazosynthese aromatischer Arsinsäuren und ihre theoretische Deutung im Zusammenhang mit ähnlichen Reaktionen. Ein arsenhaltiges Nebenprodukt. — *Ann.*, 1920, **421**, 159-174. 115
- SCHROETER G. — Ueber die Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure. — *Ann.*, 1898, **303**, 114-132. 31
- SCHROETER G. — Ueber die Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure. — *Ber.*, 1898, **31**, 2189-2190. 32
- SCHWICKER A. — Beiträge zur Kenntniss der Sulfite und Thiosulfate. — *Ber.*, 1889, **22**, 1728-1737. 11
- SPRING W. — Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren. — *Ber.*, 1874, **7**, 1157-1163. 13
- STILLICH O. — Zur Kenntniss der Sulfoessigsäure. — *J. prakt. Chem.*, 1906, **73**, 538-544. 68
- STÄDEL. — *Z. Chem.*, 1868, **4**, 272, cité in n° 47 (STRECKER). 53
- STRECKER W. — Einwirkung von Organomagnesium-Verbindungen auf Bortrichlorid, Chlorschwefel, sowie auf das Chlorid und die Ester der schwefligen Säure. — *Ber.*, 1910, **43**, 1131-1136. 10

STRECKER A. — Ueber eine neue Bildungsweise und die Constitution der Sulfosäuren. — <i>Ann.</i> , 1868, 148 , 90-96	47
STRECKER A. et MESSEL R. — <i>Z. Chem.</i> , 1870, 4 , 459.....	94
SZEGÖ L. et DE PONTE G. — In <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1937 (Doc.), 624	44
TIEMANN F. — <i>Ber.</i> , 1898, 31 , 3278-3296.....	101
VALET C. — Ueber Phenylsulfopropionsäure, ein Derivat der Zimmtsäure. — <i>Ann.</i> , 1870, 154 , 62-72.....	97
VALEUR A. et DELABY R. — Sur la production de l'acide éthyl-arsinique. — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1920, 17 , 366... ..	117
VOLHARD J. — Die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Massanalyse. — <i>Ann.</i> , 1878, 190 , 1-61..	107
WALLACH O. — Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele. — <i>Ann.</i> , 1893, 275 , 145-183.....	123
VAN DE WALLE H. — L'isomérisie éthylénique du dibromure d'acétylène. — <i>Bull. Soc. Chim. Belg.</i> , 1913, 27 , 209-217	139
WEYL-CORNUBERT. — Les méthodes de la chimie organique, éd. 1923, 822	79
WIELAND Th. — Ueber Brenzweinsulfosäure. — <i>Ann.</i> , 1871, 157 , 34-44	95
WORSTALL R. A. — Sulphonation of the Paraffine. — <i>Am. Chem. J.</i> , 1898, 20 , 664-675.....	20
VAN DER ZANDEN J. M. — Die Geschwindigkeit der Addition von Sulfiten an Maleinsäure und Fumarsäure. — <i>Rec. Trav. Chim. P. B.</i> , 1926, 45 , 424-427.....	93
88.952 D. R. P. — Verfahren zur Darstellung der Benzaldehyd o-sulfosäure. — <i>Frdl.</i> , 1894-1897, 4 , 133.....	78
107.918 D. R. P. — Verfahren zur Herstellung von p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäure. — <i>Frdl.</i> , 1897-1900, 5 , 136	78
171.900 D.R.P. — Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischen Tetrachloräthan. — <i>Frdl.</i> 1905-1907, 8 , 19.....	127
208.834 D.R.P. — Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischen Tetrachloräthan. — <i>Frdl.</i> 1908-1910, 9 , 23.....	128
1.397.134 U.S.A.P. — Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen. — <i>Chem. Zentr.</i> , 1922, 4 , 940.....	129
216.070 D.R.P.	
217.554 D.R.P. — Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylen aus symmetrischen Tetrachloräthan. — <i>Frdl.</i> 1908-1910, 9 , 24.....	137
SADAO IGI. — Preparation of tetrachloroethane and trichloroethylene from acetylene and chlorine. — <i>J. Chem. Ind. Japan</i> , 1920, 23 , 1217-1237. — In <i>Chem. Abstr.</i> , 1921, 15 , 2273.....	130

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

PREMIERE PARTIE

<i>Généralités sur les acides sulfoniques</i>	13
A. — Définitions et propriétés	13
B. — Modes de sulfonation en série grasse..	16
 <i>Méthode de sulfonation de STRECKER</i>	21
Valeur de la réaction de STRECKER	25
Influence des doubles liaisons	27
Conclusions	32

PARTIE EXPERIMENTALE

Protocole des essais	35
Méthodes de dosage utilisées	35
Expression des résultats	38
Remarques sur le sulfite de sodium utilisé..	39
 <i>Action du sulfite de sodium sur les dérivés halogénés du méthane</i>	41
Dérivés monohalogénés	41
Dérivés dihalogénés	43
Dérivés trihalogénés	46
Dérivés tétrahalogénés	71
Commentaires	77

<i>Action du sulfite de sodium sur les dérivés halogénés de l'éthane</i>	79
Dérivés monohalogénés	79
Dérivés dihalogénés	81
Dérivés tétrahalogénés	86
Dérivés hexahalogénés	90
 <i>Action du sulfite de sodium sur les dérivés halogénés de l'éthylène</i>	 93
Dérivés dihalogénés	93
Dérivés trihalogénés	96
Dérivés tétrahalogénés	99
 CONCLUSIONS	 103
BIBLIOGRAPHIE	107

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

GAMMA GLOBULINES HUMAINES

Vu : *Le Doyen.*

H. HERMANN

Le Président de la Thèse :

A. LEULIER

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 1^{er} Juin 1955.

*Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
A. ALLIX.*

IMPRIMERIE DE TRÉVOUX (AIN). — J. PATISSIER.
Dépôt légal n° 340 — 2^e Trim. 1960
